

[Reference 3 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]

Published Japanese Translation of PCT International publication for Patent Application H03-502698 A

Publication Date: June 20, Year of Heisei-03 (1991)

Int. Cl.5: C07C55/00, -69/593, C07D307/60

(Gazette in total 27 pages)

Title of Invention: NOVEL POLYMERIC DISPERSANTS HAVING ALTERNATING POLYALKYLENE AND SUCCINIC GROUPS

Japanese Patent Application H01-510562

Filing Date: September 29, Year of Heisei-01 (1989)

Japanese Translation Submission Date: May 29, Year of Heisei-02 (1990)

International Application No. PCT/US89/04270

International Publication No. WO90/03359

International Publication Date: April 5, Year of Heisei-02 (1990)

Priority: (31) 251613, (32) September 29, 1988, (33) US

Inventor: James J. Harrison (US)

Applicant: Chevron Research & Technology Co. (US)

⑫ 公表特許公報 (A)

平3-502698

⑬ 公表 平成3年(1991)6月20日

⑭ Int. Cl. 5 C 07 C 55/00 69/593 C 07 D 307/60	識別記号 Z	序内整理番号 6742-4H 8018-4H 6971-4C※	審査請求未請求 予備審査請求未請求	部門(区分) 3 (2)
---	-----------	--	----------------------	--------------

(全 27 頁)

⑭ 発明の名称 ポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

⑮ 特 願 平1-510562
 ⑯ 出 願 平1(1989)9月29日

⑰ 翻訳文提出日 平2(1990)5月29日
 ⑱ 国際出願 PCT/US89/04270

⑲ 國際公開番号 WO90/03359
 ⑳ 國際公開日 平2(1990)4月5日

優先権主張 ⑪ 1988年9月29日 ② 米国(US) ③ 251,613

④ 発明者 ハリソン, ジェームス ジエイ。 アメリカ合衆国 94947 カリフォルニア州 ノバト, ストンヘブン コート 12

⑤ 出願人 シエブロン リサーチ アンド テクノロジー カンパニー アメリカ合衆国 94120 - 7141 カリフォルニア州, サンフランシスコ ビー. オー. ボックス 7141

⑥ 代理人 弁理士 浅村皓 外3名

⑦ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に統く

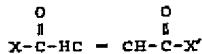
摘要(内容に変更なし)

請求の範囲

1. 不飽和酸反応剤を高分子量オレフィンとの共重合体であつて、このオレフィンは生成する共重合体が潤滑油中に可溶性であるのに充分の数の炭素原子を有するものであり、かつまた、全オレフィンの少なくとも20%がアルキルビニリデン異性体よりなる前記共重合体。

2. 全オレフィンの少なくとも50%がアルキルビニリデン異性体よりなる、請求項1に記載の共重合体。

3. 上記不飽和酸反応剤が式:



(式中、XおよびX'は、それぞれ独立して、-OH、-CO-および-O-低級アルキルよりなる群から選ばれ、あるいはXおよびX'は1組になつて-O-を表わす)で示される化合物である、請求項2に記載の共重合体。

4. 1.0より大きい、平均重合度を有する、請求項1に記載の共重合体。

5. 上記オレフィンが約500～約5000の平均分子量を有する、請求項4に記載の共重合体。

6. 上記オレフィンがポリイソブテンである、請求項5に記載の共重合体。

7. 約1.5～約1.0の平均重合度を有する、請求項

6に記載の共重合体。

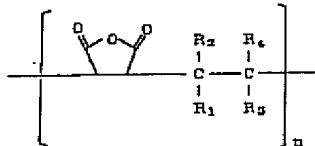
8. 上記酸反応剤が無水マレイン酸よりなる、請求項7に記載の共重合体。

9. 上記ポリイソブテンが約900～約2500の平均分子量を有する、請求項8に記載の共重合体。

10. 全オレフィンの少なくとも約70%がアルキルビニリデン異性体である、請求項9に記載の共重合体。

11. 上記アルキルビニリデン異性体がメチルビニリデンである、請求項10に記載の共重合体。

12. 式:



(式中、□は1またはそれ以上であり、そしてR1、R2、R3およびR4は水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R1およびR2は水素であり、そしてR3およびR4のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR3およびR4は水素であり、そしてR1およびR2のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルである。)

特表平3-502698 (2)

わす)

で示される化合物である、請求項1よりの方法で製造される生成物。

20. 全オレフィンの少なくとも50%がアルキルビニリデン異性体よりなる、請求項1よりの方法で製造される生成物。

21. 上記高分子量オレフィンが約500～約5000の平均分子量を有する、請求項2よりの方法で製造される生成物。

22. 上記高分子量オレフィンがポリイソブテンである、請求項2よりの方法で製造される生成物。

23. 約1.5～約1.0の平均重合度を有する請求項2よりの方法で製造される生成物。

24. 上記酸反応剤が無水マグネシウムであり、そして上記アルキルビニリデン異性体がメチルビニリデンである、請求項2よりの方法で製造される生成物。

25. 赤外線分光分析により測定して、約1775cm⁻¹～約1784cm⁻¹の範囲に、無水コハク酸赤外線伸縮帯を有する、請求項1、6または11よりの方法で製造される生成物。

26. 請求項1、6または11よりの方法で製造される生成物を、少なくとも1個の塩基性炭素原子を有するポリアミンと反応させることにより製造されるポリスクシンイミド。

27. 赤外線分光分析により測定して、約1697cm⁻¹

で示される共重合体。

13. 上記高分子量ポリアルキルが少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル基よりなる、請求項1よりの記載の共重合体。

14. 上記ポリイソブチル基が約500～約5000の平均分子量を有する、請求項1よりの記載の共重合体。

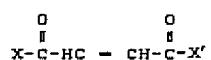
15. 上記ポリイソブチル基が約900～約2500の平均分子量を有する、請求項1よりの記載の共重合体。

16. 約1.1～約2.0の平均重合度を有する、請求項1よりの記載の共重合体。

17. 上記低級アルキルがメチルである、請求項1よりの記載の共重合体。

18. 高分子量オレフィンを遮離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることを包含する方法によつて製造された生成物で、上記高分子量オレフィンの全体の少なくとも約20%はアルキルビニリデン異性体よりなり、かつまた、上記高分子量オレフィンは、当該生成物が潤滑油中で可溶性であるのに充分の数の炭素原子を有するものである前記生成物。

19. 上記不飽和酸反応剤が式：



(式中、XおよびX'は、それぞれ独立して、-OH、-COまたは-O-低級アルキルよりなる石群から選ばれるか、あるいはR₁およびR₂は、一緒になつて、-O-を表

～約1703cm⁻¹の範囲に、スクシンイミド赤外線伸縮特性を有する、請求項2よりの記載のポリスクシンイミド。

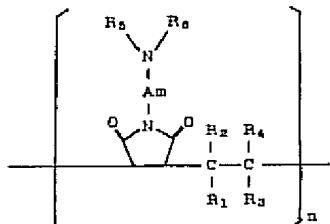
28. 上記ポリアミンがアミン炭素原子約2～約12個および炭素原子約2～約40個を有する、請求項2よりの記載のポリスクシンイミド。

29. 上記ポリアミンが式H₂N(2NH)_pH (式中、2は炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)を有する、請求項2よりの記載のポリスクシンイミド。

30. 共重合体中のスクシン基に対するポリアミンの嵌入モル比が約1～約0.1である、請求項2よりの記載のポリスクシンイミド。

31. 共重合体中のスクシン基に対するポリアミンの嵌入モル比が約0.5である、請求項2よりの記載のポリスクシンイミド。

32. 式：



(式中、R₁は1またはそれ以上であり、Amはアミン

炭素原子約0～約10個および炭素原子約2～約40個を有し；そしてR₂、R₃、R₄およびR₅は、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルであり；そしてR₅およびR₆は、独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいはR₅およびR₆は一緒になつて環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンである)で示される化合物。

33. 上記高分子量ポリアルキルが、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル基よりなる、請求項3よりの記載の化合物。

34. 上記ポリイソブチル基が約500～約5000の平均分子量を有する、請求項3よりの記載の化合物。

35. Amが式[(2NH)_p]_{2'} (式中、2'および2'は、独立して、炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)を有し、そしてR₂およびR₃は水素である、請求項3よりの記載の化合物。

36. 約1.1～約2.0の平均重合度を有する、請求項3よりの記載の化合物。

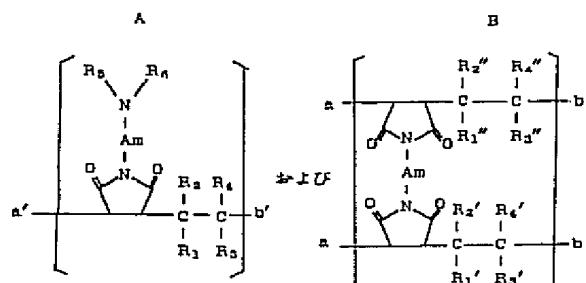
37. 上記ポリイソブチル基が約900～約2500の平均分子量を有する、請求項36に記載の化合物。

38. 上記低級アルキルがメチルである、請求項37に記載の化合物。

39. 約1.5～約10の平均重合度を有する、請求項38に記載の化合物。

40. R₂およびR_{2'}がエチレンであり、そしてpが2、3または4である、請求項37に記載の化合物。

41. 式：



[各式中、AMは、アミン残基原子約0～10個および炭素原子約2～40個を有する組合せであり；R₁、R₂、R₃、R₄、R_{1'}、R_{2'}、R_{3'}、R_{4'}、R_{1''}、R_{2''}、R_{3''}およびR_{4''}は、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の

請求項41に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

43. 上記ポリイソブチル基が約500～5000の平均分子量を有する、請求項42に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

44. AMが式-[$(2NH)pZ'$]-（式中、Zは炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、Z'は炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そしてpは0～5の整数である）を有し、そしてR₃およびR₄は水素である、請求項43に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

45. A単位とB単位との平均合計が約2～約50である、請求項44に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

46. 上記ポリイソブチレン基が約900～約2500の平均分子量を有する、請求項45に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

47. 上記低級アルキルがメチルである、請求項46に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

48. A単位よりも約2～約10倍多いB単位を含有する、請求項47に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

49. R₂およびR_{2'}がエチレンであり、そしてpが1、2または3である、請求項46に記載のランダム・ポリスクリンイミド。

50. ガソリンまたはジーゼル範囲で沸とうする炭化

特表平3-502698 (3)

一つはポリアルキルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルであり；R_{1'}およびR_{2'}は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルであり；そしてR_{1''}およびR_{2''}は水素であり、そしてR_{3''}およびR_{4''}のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルであるか、あるいはR_{3'}およびR_{4'}は水素であり、そしてR_{1'''}およびR_{2'''}のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルであり；そしてR_{1''''}およびR_{2''''}は水素であり、そしてR_{3''''}およびR_{4''''}のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルであるか、あるいはR_{3'''''}およびR_{4'''''}は水素であり、そしてR_{1''''''}およびR_{2''''''}のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルであり；そしてR_{1'''''''}およびR_{2'''''''}は水素であり、そしてR_{3'''''''}およびR_{4'''''''}は、独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいはR₃およびR₄は一端になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンであり；そしてa、b'、bおよびb''は共有結合のための部位を表わすが、ただし各単位内のa部位またはb'部位の少なくとも一方はb部位またはb''部位に共有結合している】

から選ばれる単位よりなるランダム・ポリスクリンイミド。

42. 上記高分子量ポリアルキルが少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル基よりなる、請

求項29に記載のポリスクリンイミド約3.0～約5000ppmを含有する燃料組成物。

52. ガソリンまたはジーゼル範囲で沸とうする炭化水素および請求項44に記載の化合物約3.0～約5000ppmを含有する燃料組成物。

53. ガソリンまたはジーゼル範囲で沸とうする炭化水素および請求項44に記載のランダム・ポリスクリンイミド約3.0～約5000ppmを含有する燃料組成物。

54. 150°F～400°Fの範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項11に記載の共重合体約5～約50重量%を含有する燃料濃縮物。

55. 150°F～400°Fの範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項29に記載のポリスクリンイミド約5～約50重量%を含有する燃料濃縮物。

56. 150°F～400°Fの範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項40に記載の化合物約5～約50重量%を含有する燃料濃縮物。

57. 150°F～400°Fの範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項44に記載のランダム・ポリスクリンイミド約5～約50重量%を含有する燃料濃縮物。

58. 滑滑性粘度のオイルおよび請求項11に記載の共重合体の分散有効量を含有する潤滑油組成物。

特表平3-502698(4)

59. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項29に記載のポリスクシンイミドの分散有効量を含有する潤滑油組成物。

60. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項40に記載の化合物の分散有効量を含有する潤滑油組成物。

61. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項49に記載のランダム・ポリスクシンイミドの分散有効量を含有する潤滑油組成物。

62. 潤滑性粘度のオイル約90～約50重量%および請求項11に記載の共重合体約10～約50重量%を含有する潤滑油混縮物。

63. 潤滑性粘度のオイル約90～約50重量%および請求項29に記載のポリスクシンイミド約10～約50重量%を含有する潤滑油混縮物。

64. 潤滑性粘度のオイル約90～約50重量%および請求項40に記載の化合物約10～約50重量%を含有する潤滑油混縮物。

65. 潤滑性粘度を有するオイル約90～約50重量%および請求項49に記載のランダム・ポリスクシンイミド約10～約50重量%を含有する潤滑油混縮物。

66. 少なくとも1個の一級または二級アミン基を有する、請求項26に記載のポリスクシンイミドを塊状カーボネットあるいは膜状のモノーまたはポリーカーボネットと反応させることを含む方法によつて製造される生成物。

添書(内容に変更なし)

明細書

ポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

発明の背景

本発明は潤滑油組成物に使用する分散剤の中間体として、あるいは分散剤それ自体として有用である組成物に関する。さらに、これらの組成物の一例は、スラッジキエビクニスを分散させるのに優れている分散性および優れたVitonシール適合性を有する、新規な高分子量分散剤の製造に有用である。

本発明の高分子量分散剤はまた、潤滑油組成物に対し、潤滑性改良物性を有利に付与し、この物性は、これらの分散剤を含有するマルチグレード潤滑油組成物から粘度改良剤の若干部分を削減することを充分に可能にする。

アルケニル置換無水コハク酸は分散剤として使用されている。この種のアルケニル置換無水コハク酸は2種の異なる方法、熱処理法(たとえば、米国特許第3,361,673号参照)および塩素化法(たとえば、米国特許第3,172,892号参照)によつて製造されている。熱処理法によつて製造されたポリイソブチル無水コハク酸(「PIBSA」)は、生成物中に二重結合を有する単量体であるといふ存在を有する。塩素化

67. ポリスクシンイミドを塊状カーボネットと反応させる、請求項66に記載の生成物。

68. 塊状カーボネットがエチレンカーボネットである、請求項67に記載の生成物。

69. 請求項26に記載のポリスクシンイミドを、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸およびホウ酸のエステルよりなる群から選ばれるホウ素化合物と反応させることを含む方法によつて製造される生成物。

70. ホウ素化合物がホウ酸である、請求項69に記載の生成物。

法によるPIBSAの正確な構造は明確に決定されていないが、塩素化法PIBSA社、生成物中に、二重結合、無水コハク酸環以外の環および(または)塩素を有する単量体であるという特徴を有する。[たとえば、J.-WeillおよびB. Billonによる“Reaction of Chlorinated Polyisobutene with Maleic Anhydride : Mechanism Catalysis by Dihloromalic Anhydride”, Revue de l’Institut Français du Pétrole, 40巻、第1号、77～89頁(1月～2月、1985年)参照]。このような組成物は1対1単量体系付加物を有しており(たとえば、米国特許第3,219,666号；同第3,381,022号参照)、またポリアルケニル誘導置換基の1個当たりで少なくとも1,3個のスクシン基が付加されているポリアルケニル誘導置換基を有する付加物を有する(たとえば、米国特許第4,234,435号参照)。

さらにまた、無水マレイン酸といくつかの脂肪族ローオレフィンとの共重合体が製造されている。このように生成された重合体は、顔料用分散剤およびこれらの化合物とポリオール類またはポリエボキシド類との反応によるポリエステル製造における中間体を包含する種々の目的に有用である。しかしながら、約30個より多い炭素原子を有するオレフィン類は比較的非反応性であることが見い出されている。(たとえば、米国特許第3,461,108号；同第3,560,455号；

同第3,560,456号；同第3,560,457号；同3,580,893号；同第3,706,704号；同第3,729,450号および同第3,729,451号参照)。

発明の要旨

本発明は、不飽和酸反応剤とその全体の少なくとも約20%がアルキルビニリデン異性体である高分子量オレフィンとの共重合体であつて、スクシン基とポリアルキル基とが交互に存在する共重合体を含有する、分散剤として有用な新規組成物に関する。この高分子量オレフィンは、生成する共重合体が潤滑油中で可溶性であるに充分の数の炭素原子を有する。適当なオレフィンは約32個またはそれ以上の炭素原子(好ましくは、約52個またはそれ以上の炭素原子)を有するオレフィンを包含する。このようないくつかの高分子量オレフィンには、ポリイソブテン類が含まれる。特に好適なオレフィンは、約50.0～約5.0の平均分子量を有し、オレフィン全体の少なくとも50%がアルキルビニリデン異性体であるポリイソブテン類である。

これらの共重合体は、分散剤それ自体として、そしてまた、潤滑油中に使用された場合に、改良された分散性および(または)清浄化性を有する、別種の分散剤添加剤の製造における中間体として有用である。

これらの共重合体はまた、二重結合、無水コハク酸環以外の環、または塩素を含有していないことから(これは熱処理法 PIBSA および塩素化法 PIBSA と異なる)

らに安定であり、かつまた加水分解的劣化に対して、およびまた剪断应力による劣化に対して耐性であると信じられることから、有利である。

さらに、本発明はまた、ポリアミン成分の窒素の1個または2個以上が、ヒドロカルビル-オキシカルボニル、ヒドロキシヒドロカルビル-オキシカルボニルまたはヒドロキシポリ(オキシアルキレン)-オキシカルボニルで置換されている、修飾されたポリスクシンイミド類に関する。これらの修飾されたポリスクシンイミド類は、燃料またはオイルに使用するための、改良された分散剤および(または)清浄剤である。

従つて、本発明はまた、主質量の潤滑性粘度を有するオイルおよび分散性および(または)清浄化性を付与するのに充分な量の本発明の共重合体、またはポリスクシンイミド、または修飾スクシンイミド添加剤を含有する潤滑油組成物に関する。本発明の添加剤はまた、潤滑油濃縮物として組成することができ、この濃縮物は潤滑性粘度のオイル約9.0～約5.0重量%および本発明の添加剤約1.0～約5.0重量%よりなることができる。

本発明によるもう一種の組成物は燃料組成物であり、これは主質の、ガソリンまたはジーゼル範囲で沸とうする燃料および分散性および(または)清浄化性を付与するのに充分な量の共重合体、ポリスクシンイミドまたは修飾スクシンイミド添加剤よりなる。本発明

特表平3-502698 (5)
る点である)有利であり、従つて、改善された安定性および塩素が存在しないことによる改善された環境適応性を有する。

本発明はまた、本発明の共重合体をポリアミンと反応させ、ポリスクシンイミドを生成させることにより製造されるポリスクシンイミド類に関する。本発明はまた、モノ-ポリスクシンイミド類(この場合は、ポリアミン成分を1個のスクシン基と反応させる)、ビス-ポリスクシンイミド類(この場合は、ポリアミン成分を2個の共重合体分子のそれからのスクシン基と反応させ、共重合体分子を効果的に交さ結合させる)；および高級ポリスクシンイミド類(この場合は、ポリアミン成分を2個以上の共重合体分子のそれからのスクシン基と反応させる)に関する。これらのポリスクシンイミド類は燃料およびオイルの分散剤および(または)清浄剤として有用である。さらにまた、これらのポリスクシンイミド類は、有利な粘度改質性を有し、潤滑油に使用した場合に、粘度指数クリアント(「V.I. Cradit」)を提供することができ、これにより、これを含有するマルチグレード潤滑油から粘度指数改良剤(「V.I. 改良剤」)の一部を削減することを可能にすることができる。

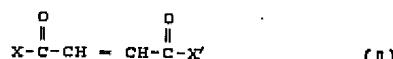
さらにまた、本発明のポリスクシンイミド類は、梯子状重合体構造または交さ結合重合体構造を形成することができる。これらの構造は、このようないくつかの構造がさ

はまた、燃料濃縮物に関する、これは約15.0下～約4.0下の範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および本発明の添加剤約5～約5.0重量%よりなる。

定義

本明細書で使用するかぎりにおいて、下記の用語は、別段のことわりがないかぎり、下記の意味を有するものとする。

「不飽和酸反応剤」(unsaturated acidic reactants) の用語は、一般式



(式中、XおよびX'は、同一または異なるが、XおよびX'のうちの少なくとも一つは、アルコールをエステル化する。アンモニアまたはアミンとアミン塩またはアミドを形成する、反応性金属または塩基性反応性金属化合物と金属塩を形成する、およびアシル化剤として機能するよう、反応することができる基である)で示されるマレイン酸系またはフマル酸系反応剤を意味する。代謝的には、Xおよび(または) X'は-OH、-OH-ヒドロカルビル、-OM⁺ (M⁺は1価の金属、アンモニウムまたはアミンカチオンを表す)、-NH₂、-CO₂、-Brであり、そしてまた、XとX'とは一緒になつて、無水物を形成する-O-であることもできる。好

特表平3-502698 (6)

ましい X および x は、両方のカルボキシル官能性基がアシル化反応に参加できるような基である。他の適当な不飽和酸反応剤は電子・不足オレフィン類、たとえばモノフェニル無水マレイン酸；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノブロモ、モノフルオロ、ジクロロおよびジフルオロ無水マレイン酸；H-フェニルマレイン酸；イソマレイン酸；スマール酸、マレイン酸、アルキル水素マレートおよびファレート、ジアルキルファレートおよびマレート、スマーリル酸およびマレアリル酸；ならびにマレオニトリルおよびスマーリルを包含する。

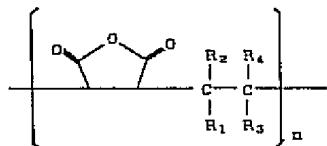
「アルキルビニリデン」または「アルキルビニリデン異性体」の用語は、下記のビニリデン構造



(式中、 R は、潤滑油および燃料中に生成する分子に溶解性を付与するに充分の鎖長を有するアルキルまたは置換アルキルであり、従つて、 R は一般に、少なくとも約 30 個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約 50 個の炭素原子を有する、そして R_V は炭素原子約 1 ~ 約 6 個を有する低級アルキルである)

を有する高分子量オレフィン類およびポリアルキレン成分を意味する。

「潤滑油中で可溶性」の用語は、その物質が潤滑油



(式中、 n は 1 またはそれ以上であり； R₁ 、 R₂ 、 R₃ および R₄ は水素およびメチルおよび少なくとも約 30 個の炭素原子（好ましくは、少なくとも約 50 個の炭素原子）を有するポリイソブチルから選ばれるが、 R₁ および R₂ は水素であり、そして R₃ および R₄ のうちの一つはメチルであり、そして他はポリイソブチルであるか、あるいは R₃ および R₄ は水素であり、 R₁ および R₂ のうちの一つはメチルであり、そして他的一つはポリイソブチルであるかのどちらかである）を有する。

「PIBSA 数」の用語は、 100 % アクティバースでポリ PIBSA 中の無水物基（スクシン基）含有量を表わす。この PIBSA 数は、ケン化数を生成物中のポリ PIBSA パーセントで割算することにより計算される。単位は mg KOH / g 試料である。

「スクシン基」 (succinic group) の用語は、式

または燃料などの脂肪族および芳香族の炭化水素類中に、実質的に全ての割合で、溶解することができるこことを意味する。

「高分子量オレフィン」の用語は、それらの反応生成物に対し、潤滑油中で溶解性を付与するに充分の分子量および鎖長を有するオレフィン類（強固不飽和を有する重合したオレフィンを含む）を意味する。代表的には、約 32 個またはそれ以上の炭素を有するオレフィンで充分である（好ましくは、オレフィンは約 52 個またはそれ以上の炭素を有する）。

「高分子量ポリアルキル」の用語は、このようを基を有して生成された生成物が潤滑油中で可溶性であるのに充分の分子量およびヒドロカルビル鎖長を有するポリアルキル基を表わす。代表的には、これらの高分子量ポリアルキル基は、少なくとも約 50 個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約 50 個の炭素原子を有する。これらの高分子量ポリアルキル基は高分子量オレフィン類から誘導することができる。

「PIBSA」の用語は、ポリイソブチル無水コハク酸を表わす。

「ポリ PIBSA」の用語は、本発明の範囲内にある一群の共重合体を表わし、これはスクシン基とポリイソブチル基とが交互に存在する、ポリイソブテンと不飽和酸反応剤との共重合体である。ポリ PIBSA は下記の一式式を有する：



(式中、 W および Z は、 -OH 、 -CL および -O- 低級アルキルよりなる群から独立して選ばれるか、あるいは一緒になつて、 -O- を表わし、無水コハク酸基を形成している)

を有する基を表わす。

「重合度」の用語は、線状重合体の長さを表わし、また鎖中の反復（単量体）単位の数を意味する。重合体の平均分子量は、重合度と反復単位（単量体）の平均分子量との積である。従つて、平均重合度は重合体の平均分子量を反復単位の平均分子量で割算することによって計算される。

「ポリスクシンイミド」の用語は、本発明の共重合体とポリアミンとの反応生成物を表わす。

四面の簡単な説明

FIG 1 は、本発明のポリスクシンイミドの具体例の一つを示すものであり、 FIG 1 において、 R はポリイソブチルであり、 R₁ は低級アルキルであり、 I は開始性基であり、そして T は停止性基である。

発明の詳細な説明

A. 共重合体

本発明の共重合体は、全オレフィン組成の少なくと

特表平3-502698 (7)

も約20%がアルキルビニリデン異性体よりなる、高分子量オレフィンを、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることによつて、製造される。適当な高分子量オレフィンは、生成する共重合体が高滑油中で可溶性であるのに充分な数の炭素原子を有し、従つて、約32個程度またはそれ以上の炭素原子を有する。好適な高分子量オレフィンは、ポリイソブテン類およびポリプロピレン類である。ポリイソブテン類は特に好適であり、約500～約5000、さらに好ましくは約900～約2500の分子量を有するポリイソブテンが特に好ましい。好適な不飽和酸反応剤は無水マレイン酸を包含する。

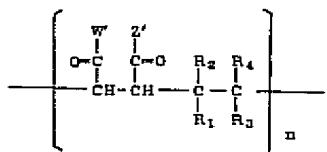
本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは、一般に異なる分子量を有する分子の混合物であるから、生成する共重合体分子はそれぞれ、一般に、異なる分子量を有する高分子量ポリアルキル基の混合物を含有する。また、重合度が異なる共重合体分子の混合物が生成される。

本発明の共重合体は1またはそれ以上、好ましくは約1.1～約2.0、さらに好ましくは約1.5～約1.0の平均重合度を有する。

別の因子の中でも、本発明は、全組成の少なくとも約20%がメチルビニリデンよりなる、これらの高分子量オレフィンを、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させると、ポリアルキレン基とスク

を、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることにより製造される。この生成共重合体はポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有し、そして1またはそれ以上の平均重合度を有する。

本発明の共重合体は下記の一般式を有する：



この式において、WおよびZ'は、-OHおよび-O-低級アルキルよりなる群から独立して選ばれるか、またはWおよびZ'は一緒になつて、-O-を表わし、無水コハク酸基を形成しており、nは1またはそれ以上であり、そしてR1、R2、R3およびR4は、水素、1～6個の炭素原子を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R1およびR2は水素であり、そしてR3およびR4のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR3およびR4は水素であり、そしてR1およびR2のうちの一つは低級アルキルであり、他の一つは高分子量ポリアルキルである。

好ましい様様において、不飽和酸反応剤として、無水マレイン酸が使用される場合には、この反応は、主として次式で示される共重合体を生成せらる：

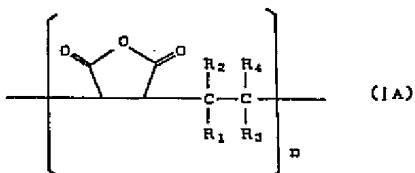
シン基とが交互に存在する共重合体が得られるという、本発明者の驚くべき発見にもとづいている。このことは、ポリイソブテンのようなポリアルケンを、遊離基開始剤の存在の下に、無水マレイン酸のようないくつかの不飽和酸反応剤と反応させると、PIBBAに係る熱処理法により生成されるものと同様の、単量体状1:1付加物が生成するという開示があることから驚くべきことである(たとえば、米国特許第3,367,864号参照)。高分子量オレフィンは、これらの条件の下で比較的非反応性であることが開示されており、この事実は、AlCl₃触媒を使用して生成されたポリイソブテン[このポリイソブテン中のアルキルビニリデン異性体の割合は非常に小さい(約2%より少ない)]を、遊離基開始剤の存在の下に、無水マレイン酸と反応させると、生成物の収率は低いという、本発明者の発見によつて確認されている。さらに、得られた生成物は、分子量の点で、熱処理法PIBBAに類似している。

従つて、本発明の共重合体は、不飽和の高割合、少なくとも20%、がアルキルビニリデン構造、たとえば式



(式中、R1およびR2は式Ⅲの場合について前記に定義したとおりである)

で示される構造である“反応性”高分子量オレフィン

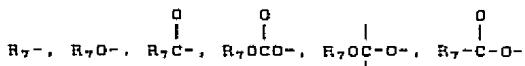


この式において、nは約1～約100、好ましくは約2～約20、さらに好ましくは2～10であり、そしてR1、R2、R3およびR4は水素、約1～6個の炭素原子を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R1およびR2は水素であり、そしてR3およびR4のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR3およびR4は水素であり、そしてR1およびR2のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルである。

好ましくは、この高分子量ポリアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子(好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子)を有する。好ましい高分子量ポリアルキル基は、ポリイソブチル基を包含する。好適なポリイソブチル基は、約500～約5000、さらに好ましくは約900～約2500の平均分子量を有する基を包含する。好適な低級アルキル基はメチルおよびエチルを包含し、特に好ましい低級アルキル基はメチルを包含する。

特表平3-502698 (B)

一般に、これらの共重合体は、重合反応に使用される遊離基開始剤との反応の結果として、開始性基、Iと停止性基、Tとを有する。このような場合において、開始性基 (initiator group) および停止性基 (terminator group) は下記の基であることができる：



これらの基において、R₇は水素、アルキル、アリール、アルカリル、シクロアルキル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アシル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニルまたは置換基として、ニトリル、ケト、ハロゲン、ニトロ、アルキル、アリールなどから独立して選ばれる1～4個によつて置換されていてもよいアルキル、アリールまたはアルカリルである。別様に、開始性基および（または）停止性基は、開始剤ともう一種の物質、たとえば触媒との反応生成物から誘導することもでき、たとえば開始剤はトルエンと反応して、ベンジル基を生じることができる。

本発明の共重合体は、熱処理法の生成物が二重結合および1個の置換基を有する無水コハク酸基を有することから、熱処理法により製造されたPIBSAと異なつている。本発明の共重合体は、塩素化法の生成物が二重結合、無水コハク酸基以外の環または1個あるいは2個以上の塩素原子を含有することから、塩素化法に

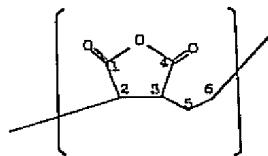
有し、特に好ましくは、その鎖に沿つて、2炭素原子当り1個の分枝を有する。これらの分枝鎖状オレフィンは、好ましくは、炭素原子3～6個を有するオレフィン、好ましくは炭素原子3～4個を有するオレフィン、特に好ましくはプロピレンまたはイソブチレンの重合によつて製造されるポリアルケンよりなる。使用される付加-貳合性オレフィンは通常、1-オレフィン類である。分枝鎖は炭素原子1～4個、さらに一般的には、炭素原子1～2個、を有しておき、好ましくはメチルである。好ましいアルキルビニリデン異性体はメチル-またはエチル-ビニリデン異性体であり、さらに好ましくはメチルビニリデン異性体である。

本発明の共重合体の製造に使用する、特に好適な高分子量オレフィンは、反応性の高いメチルビニリデン異性体を少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%、さらに好ましくは少なくとも70%含有するポリイソブチレンである。適当なポリイソブチレンはBF₃触媒を使用して製造されたものを包含する。メチルビニリデン異性体が組成のうちの高割合を占めている、このようないソブチレンの製造は、米国特許第4,152,499号および同第4,650,808号に記載されている。

慣用のAlCl₃触媒を使用して製造されたポリイソブチレンは、不飽和酸反応剤、たとえば無水マレイン酸と遊離基開始剤の存在の下に反応させると、分子量の点

上つて製造されるPIBSAとも異なつている。

本発明の共重合体は、二重結合、無水コハク酸基以外の環または塩素原子を含有していない。さらに、無水コハク酸基は2位置および3位置の2ヶ所で置換されている（すなわち、2個の置換基を有し、そのうちの一つは水素であることができる）、すなわち、式：



を有する。

A(1) 高分子量ポリアルキレン基

高分子量ポリアルキレン基は高分子量オレフィンに由来する。本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは、生成する組成物が軽油、燃料などに可溶性であり、かつまた適合性であるような充分の長さの鎖長を有する：かつまた、高分子量オレフィン中のアルキルビニリデン異性体は純オレフィン組成の少なくとも約20%を占めている。

このようないソブチレンは、一般に、異なる分子量を有する分子の混合物であり、その鎖に沿つて、6炭素原子当り少なくとも1個の分枝を有し、好ましくはその鎖に沿つて、4炭素原子当り1個の分枝を有

て熱処理法PIBSAと類似した生成物が生成される、すなわち、共重合体状生成物は生成されない。

約500～約5000の平均分子量を有するポリイソブチレンは好適である。約900～約2500の平均分子量を有するものは、特に好ましい。

A(2) 不飽和酸反応剤

本発明の共重合体の製造に使用される不飽和酸反応剤は次式で示されるマレイン酸またはフマル酸系の反応剤よりなる：



この式において、XおよびX'は同一または異なるが、XおよびX'のうちの少なくとも一つは、アルコールをエステル化する、アンモニアまたはアミンとアミン塩またはアミドを生成する、反応性金属または塩基性反応性の金属化合物と金属塩を形成する、およびアシレートを形成する機能で、反応することができる添である。代表的には、XおよびX'は-OH、-O-ヒドロカルビル、-OM⁺（ここでM⁺は1当量の金属、アンモニウムまたはアミンカチオンである）、-NH₂、-Clまたは-Brであるか、あるいはXとX'とは一緒にかつて、無水物を形成する、-O-であることもできる。好ましくは、XおよびX'は、両方のカルボキシル官能性基がアシル化反応に参加することができるような基である。好ましい酸反応剤において、XおよびX'はそれぞれ独

立して、-OH、-CO₂および-O- 低級アルキルよりなる群から選ばれ、あるいはXおよびZは一緒になつて、-O- を表わす。無水マレイン酸は好ましい酸反応剤である。他の好適な酸反応剤は、電子-不足オレフィン類、たとえばモノフェニル無水マレイン酸；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノプロモ、モノフルオロ、ジクロロおよびジフルオロ無水マレイン酸；N-フェニルマレイミドおよびその他の置換マレイミド；イソマレイミド；スマール酸、マレイン酸、アルキル水素マレニートおよびスマレート、ジアルキルスマレートおよびスマレート、スマロニル酸およびスマレアニン酸；ならびにマレオニトリルおよびスマロニトリルを包含する。

好適な不飽和酸反応剤は無水マレイン酸およびマレイン酸を包含する。特に好適な酸反応剤は無水マレイン酸である。

A(3) 共重合体の一般的製法

前記したように、本発明の共重合体は、反応性高分子量オレフィンと不飽和酸反応剤とを、遊離基開始剤の存在の下に反応させることによつて製造される。

この反応は、約-30°C～約210°C、好ましくは約40°C～約150°Cの温度で行なうことができる。本発明者は、重合の程度が温度に対し逆比例することを見い出した。従つて、好ましい高分子量の共重合体を得るためには、低い方の反応温度を使用すると有利

も開始させることができる。このようを開始剤は当分野で周知である。しかしながら、遊離基開始剤の選択は、使用する反応温度により左右される。

好適な遊離基開始剤は過酸化物タイプの重合開始剤およびアゾ-タイプの重合開始剤である。所望により、反応の開始に、照射線を使用することもできる。

過酸化物タイプの遊離基開始剤は有機または無機の過酸化物であることができ、有機過酸化物は、一般式: R₃OOR'₃ (式中、R₃はいずれかの有根基であり、そしてR'₃は水素およびいずれかの有根基よりなる群から選ばれる)を有する。R₃およびR'₃は両方ともに、有根基であることができ、好ましくは、所望によりハロゲンなどの置換基を有する、炭化水素、アロイルおよびアシル基であることができる。好適な過酸化物はジ-tert-ブチルバーオキシド、tert-ブチルバーオキシベンゾエートおよびジクメルバーオキシドを包含する。

その他の適当な過酸化物の例には、これらに制限されないが、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル；その他のtert-ブチルバーオキシド；2,4-ジクロロベンゾイルバーオキシド；tert-ブチルヒドロバーオキシド；クメンヒドロバーオキシド；ジアセチルバーオキシド；アセチルヒドロバーオキシド；ジエチルバーオキシカーボネート；tert-ブチルバーエンゾエートなどが包含される。

特表平3-502698 (9)

である。たとえば、反応を約138°Cで行なう場合には、約1.3の重合度が得られる。しかしながら、反応を約40°Cの温度で行なつた場合には、約10.5の平均重合度が得られる。

この反応は、純粋に、すなわち高分子量オレフィンと酸反応剤とを用いて行なうことができ、遊離基開始剤は適当な割合で添加し、次いで反応温度で攪拌する。

別法として、この反応は、稀釈剤中で行なうこともできる。一例として、反応剤を溶媒中で一緒に含せることができる。適当な溶媒は、反応剤および遊離基開始剤が可溶であるものを包含し、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トルエン、ジオキサン、クロロベンゼン、キシレンなどを包含する。反応が完了した後に、揮発性成分はストリッピングにより除去することができる。稀釈剤を使用する場合には、稀釈剤は好ましくは、反応剤および生成した生成物に対して不活性であり、一般に、効果的な攪拌を確保するのに充分な量で使用する。

さらにまた、本発明者の同僚のW. R. Bube社、ポリPIBSAの製造において、反応用の溶媒としてPIBSAまたはポリPIBSAを使用することによつて、改善された結果が得られることを見い出した(たとえば、本明細書の例16、例17Aおよび例17B参照)。

一般に、共重合は、いずれの遊離基開始剤によつて

α , α' -アゾビスイソブチロニトリルによつて代表されるアゾ-タイプの化合物はまた、充分に知られている遊離基促進物質である。これらのアゾ化合物は分子中に-N=N-基が存在しており、この有機基のうちの一つは好ましくは三級炭素に結合しているものである。他の適当なアゾ化合物は、これらに制限されないが、p-ブロモベンゼンジアゾニウム フルオボレート；p-トリルジアゾアミノベンゼン；p-ブロモベンゼンジアゾニウム ハイドロオキサイド；アゾメタンおよびフェニルジアゾニウム ハライドを包含する。適当なアゾタイプ化合物の例は、1951年5月8日付でPaul Pinkneyに対して発行された米国特許第2,518,13号に記載されている。

照射を行なわない場合の、開始剤の使用量が選ばれた特定の開始剤、使用される高分子オレフィンおよび反応条件に従ふことと併存することは勿論のことである。開始剤は、勿論、反応媒質中に可溶でなければならぬ。通常の開始剤濃度は、酸反応剤1モルに対し、開始剤0.001～0.2モルであり、好ましい量は0.005～0.1モルである。

重合温度は、開始剤を分解させ、所望の遊離基を生じさせるのに充分に高くあるべきである。たとえば、開始剤として過酸化ベンゾイルを使用する場合には、反応温度は約75°C～約90°C、好ましくは約80°C

特表平3-502698 (10)

約85%であることができる。さらに高い温度およびさらに低い温度を使用することもでき、適当な広い温度範囲は約20°C～約200°Cであり、好ましい温度は約50°C～約150°Cである。

反応圧力は溶媒を液相に維持するのに充分であるべきである。従つて、圧力はほぼ大気圧～100psiの間またはそれ以上であることができるが、好ましい圧力は大気圧である。

反応時間は通常、酸反応剤および高分子量オレフィンを共重合体に実質的に完全に変換するのに充分な時間である。反応時間は、適当には1～24時間であり、好ましい反応時間は、2～10時間である。

前記したように、対象の反応は、溶液型重合反応である。高分子量オレフィン、酸反応剤、溶媒および開始剤はいずれか適当な方法で一緒に含せることができる。重要な条件は、遊離基を生じる物質の存在の下に、高分子量オレフィンと酸反応剤とを密に接触させることである。たとえば、反応はパチ式で行なうことができ、この場合には、酸反応剤、開始剤および溶媒の混合物に、高分子量オレフィンを最初に全部、加えるか、あるいは高分子量オレフィンを反応ポットに、断続的に、または連続的に加える。別法として、反応剤は別の順序で一緒に含せることもできる；たとえば、反応ポット中の高分子量オレフィンおよび溶媒に、酸反応剤および開始剤を加えることができる。もう一つ

飽和脂肪族ジハロゲン化炭化水素を包含する。「液状」の用語は、重合条件の下で液体であることを意味する。ジハロゲン化炭化水素において、ハロゲンは、好ましくは直接する炭素原子に存在する。「ハロゲン」の用語は、F、ClおよびBrを意味する。溶媒の量は、生成する共重合体に加えて、酸反応剤および高分子量オレフィンを溶解することができる量でなければならない。溶媒対高分子量オレフィンの容積比は適当には1：1～100：1、好ましくは1.5：1～4：1である。

適当な溶媒は炭素原子3～6個を有するケトン類および炭素原子1～5個、好ましくは1～3個を有する醇類とジ塩素化炭化水素を包含する。

適当な溶媒の例は、これらに制限されないが、

1. ケトン類、たとえばアセトン、メチルエチルケトン；ジエチルケトン；およびメチルイソブチルケトン；
2. 芳香族炭化水素、たとえばベンゼン；キシレン；およびトルエン；
3. 饰和ジハロゲン化炭化水素、たとえばジクロロメタン；ジブロモメタン；1-ブロモ-2-クロロエタン；1,1-ジブロモエタン；1,1-ジクロロエタン；1,2-ジクロロエタン；1,3-ジブロモプロパン；1,2-ジブロモブロパン；1,2-ジブロモ-2-メチルブロパン；1,2-ジ

の方法では、反応混合物の成分を搅拌反応器に連続的に加え、生成物の一部分を回収トレインに、または一連に在つている、別の反応器に連続的に移すことができる。反応はまた、コイル型反応器で適当に行なうこともでき、この場合には、成分をコイルに沿つた一点または二点以上の部位で加える。

一つの予想される組様においては、不飽和酸反応剤と高分子量の高ビニリデン含有オレフィンとの反応生成物を、熱によりさらに反応させる。この組様では、未反応オレフィン、一般に、遊離基条件の下に不飽和酸反応剤と容易に反応しない、さらに干渉されているオレフィン、すなわち非-ビニリデンが加熱条件の下で、すなわち約180°～280°Cの温度で不飽和酸反応剤と反応される。これらの条件は熱処理法PIBSAの製造に使用される条件と同様である。

前記したように、反応溶媒は、酸反応剤および高分子量オレフィンの両方を溶解させるものでなければならぬ。酸反応剤および高分子量オレフィンを溶解させ、これらを溶液重合反応で密に接触させる必要がある。溶媒はまた、生成する共重合体が溶解するものでなければならぬ。

適当な溶媒は、炭素原子6～20個を有する液状飽和または芳香族炭化水素；炭素原子3～5個を有するケトン類；および1分子当たり1～5個の炭素原子、好ましくは1分子当たり1～3個の炭素原子を有する液状

クロロブロパン；1,1-ジクロロブロパン；1,3-ジクロロブロパン；1-ブロモ-2-クロロブロパン；1,2-ジクロロブタン；1,5-ジブロモペンタン；および1,5-ジクロロペンタン；あるいは4. 上記の混合物、たとえばベンゼン-メチルエチルケトン、を包含する。

前記したように、W.R. Babb社、溶媒として、共重合体とポリイソブチレンとの混合物を使用すると、収率が改善され、かつまた、反応溶媒として使用した場合に、酸反応剤を有利に溶解させることを見出している。

共重合体は、慣用の方法、たとえば相分離、溶媒蒸留、沈殿などにより、溶媒および未反応酸反応剤から分離する。所望により、この反応中に、分散剤および（または）補助溶剤を使用することができる。

単離された共重合体は次いで、ポリアミンと反応させ、重合体系スクシシミドを生成することができる。このようなポリスクシシミドの製造および確認、ならびにそれらの他の反応剤による処理による別の分散剤組成物の生成は以下で説明する。

A(4) 好ましい共重合体

好ましい共重合体は、不飽和酸反応剤、最も好ましくは無水マレイン酸を、ポリイソブチレンの少なくとも約5%またはそれ以上がアルキルビニリデン、最も

特表平3-502698 (11)

基に対するポリアミンの装入モル比を約1:2になると、主として、ビス-ポリスクシンイミドを生成することができる。高級ポリスクシンイミドはポリアミン中に分枝がある場合に生成することができ、この場合には、2個より多くの共重合体分子のそれからのスクシン基と反応させることができる。

B(1) 好ましい共重合体

好ましい共重合体は、前記したように、本発明に従い製造されるポリPIBSAを包含する。

好ましいポリPIBSAは、約500～約5000、好ましくは約950～約2500の平均分子量を有し、かつまた、総ポリソブテンのうちの少なくとも約50%がアルキルビニリデン異性体よりも、ポリソブテンを使用して製造されるものである。好ましいアルキルビニリデン異性体は、メチルビニリデンおよびエチルビニリデンを包含する。メチルビニリデンは特に好ましい。約1.1～約1.5の平均重合度を有するポリPIBSAが好ましい。特に好ましいポリPIBSAは約1.5～約1.0の平均重合度を有し、約900～約2500の平均分子量を有するポリソブテンを使用して製造される。

B(2) ポリアミン

ポリアミノ-ポリスクシンイミドの製造に使用されるポリアミンは、好ましくは、2～約12個のアミン置換原子および2～約40個の炭素原子を有するポリ

アミンである。このポリアミンを、ポリPIBSAと反応させ、本発明で使用される、ポリアミノポリスクシンイミドを生成させる。ポリアミンは、スクシンイミド基1個当たり少なくとも1個の塩基性アミンが与えられるよう遺択する。ヒドロカルビル-オキシカルボニル、ヒドロキシ-ヒドロカルビル-オキシカルボニルまたはヒドロキシ-ポリオキシアルキレン-オキシカルボニルを形成するための、ポリアミノポリスクシンイミドの塩基の反応は、二級または一級アミンにより効果的に進行するものと信じられるので、ポリアミノポリスクシンイミドの塩基性アミン基の少なくとも1個は、一級アミンまたは二級アミンのどちらかであるべきである。従つて、スクシンイミド基が1個だけの塩基性アミンを含有する場合には、このアミンは一級アミンまたは二級アミンのどちらかでなければならない。ポリアミンは、好ましくは約1:1～約1.0:1の炭素対炭素比を有する。

ポリアミノポリスクシンイミドのポリアミン部分は、同水素、同炭素原子1～約10個を有するヒドロカルビル基、同炭素原子2～約10個を有するアシル基、および同カルボジイドのモノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキルおよび低級アルコキシ誘導体、から選ばれる置換基で置換されていてよい。「低級アルキル」または「低級アルコキシ」の用語で使用されている「低級」の用語は、炭素原子1

～約6個を有する基を意味する。ポリアミンのアミンの1つに存在する、少なくとも1個の置換基は水素であり、たとえばポリアミンの塩基性置換原子のうちの少なくとも1個は二級または二級のアミン置換原子である。

本発明のポリアミン成分の説明に使用されているヒドロカルビルの用語は、炭素および水素よりなる有機基を表わし、脂肪族、脂環族、芳香族あるいはその組合せ、たとえばアラルキル、であることができる。好ましくは、ヒドロカルビル基は、脂肪族不飽和、すなわち、エチレン状およびアセチレン状の、特にアセチレン状の不飽和を比較的、有していない。本発明の置換されているポリアミンは一般に、必ずしもそりである必見はないが、N-置換ポリアミンである。ヒドロカルビル基および置換されているヒドロカルビル基の例には、アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなど；アルゲニル、たとえばプロペニル、イソブテニル、ヘキセニル、オクテニルなど；ヒドロキシアルキル、たとえば2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシソプロピル、4-ヒドロキシブチルなど；ケトアルキル、たとえば、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなど；アルコキシおよび低級アルケニルオキシアルキル、たとえばエトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロ

特表平3-502698 (12)

キシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-エトキシ-エトキシ)エトキシ]エチル、3,6,9,12-テトラオキサデトラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシルなどが含まれる。前記(b)置換基のアシル基は、たとえばプロピオニル、丁セテルなどである。さらに好ましい置換基は水素、C₁～C₄アルキルおよびC₁～C₄ヒドロキシアルギルである。

置換されているポリアミンにおいて、置換基はこれらを受け取ることのできる原子の場所に見い出される。置換されている原子、たとえば置換されている窒素原子は一般に、幾何学的に均等ではなく、従つて、本発明での使用が見い出される置換アミンは、均等な原子および(または)均等でない原子の位置に置換基を有する、モノ置換および多置換ポリアミンの混合物であることができる。

本発明の範囲内で使用される、さらに好適なポリアミンは、ポリアルキレン ポリアミンであり、これには、アルキレン ジアミンおよび置換ポリアミン、たとえばアルキル置換ポリアルキレン ポリアミンが含まれる。好ましくは、このアルキレン基は炭素原子2～6個を有し、好ましくは窒素原子間に、炭素原子2～3個が存在する。このような基の例には、エチレン、1,2-ブロビレン、2,2-ジメチルブロビレン、トリメチレンなどがある。この上りなポリアミン

ビペラジン、1,2-ビス-(ローピペラジニル)エタン、およびN,N'-ビス(N-ビペラジニル)ビペラジン；2-メチルイミダゾール；3-アミノビペラジン；2-アミノビリジン；2-(3-アミノエチル)-3-ビロリン；5-アミノビロリジン、N-(3-アミノブロピル)-モルホリンなどがある。ヘテロ環化合物の中では、ビペラジン類が好ましい。

本発明の化合物の生成に使用することができる代表的なポリアミンは下記の化合物を包含する：エチレン ジアミン、1,2-ブロビレン ジアミン、1,3-ブロビレン ジアミン、ジエチレン トリアミン、トリエチレン テトラミン、ヘキサメチレン ジアミン、テトラエチレン ペンタミン、メチルアミノブロビレン ジアミン、N-(ペーターアミノエチル)ビペラジン、N,N'-ジ(ペーターアミノエチル)ビペラジン、N,N'-ジ(ペーターアミノエチル)-イミダゾリドン-2、N-(ペーターンアノエチル)エタン-1,2-ジアミン、1,3,6,9-テトラアミノオクタデカン、1,3,6-トリアミノ-9-オキサデカン、N-(ペーターアミノエチル)ジエタノールアミン、N-メチル-1,2-ブロパンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール、2-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]-エタノール。

適当なポリアミンのもう一つの群に、ブロビレンア

の例には、エチレン ジアミン、ジエチレン トリアミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、ジブロビレン トリアミン、トリエチレン テトラミン、トリブロビレン テトラミン、テトラエチレン ペンタミン、およびペンタエチレン ヘキサミンがある。これらのアミンは分枝鎖状ポリアミンおよび前記のヒドロカルゼル置換ポリアミンを包含する置換ポリアミンを包含する。ポリアルキレン ポリアミン中では、アミン窒素原子2～12個および炭素原子2～24個を含有するものが特に好ましく、C₂～C₄アルキレン ポリアミン、特に低級ポリアルキレン ポリアミン、たとえばエチレン ジアミン、ジブロビレン トリアミンなどは最も好ましい。

好適なポリアミンはまた、Union Carbideから入手できるポリアミン HPA のような重質ポリアミン類を包含する。

ポリアミン成分はまた、ヘテロ環状ポリアミン、ヘテロ環状置換アミンおよび置換されているヘテロ環状化合物を含有することができ、この場合に、ヘテロ環は炭素および(または)窒素を含有する5員～6員の環の1回または2個以上を含有する。このようなヘテロ環は飽和または不飽和であることができ、前記(b)、(c)および(d)から選ばれる基により置換されていてもよい。ヘテロ環の例には、ピペラジン類、たとえば2-メチルピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)

ミン類(ピスアミノブロビルエチレンジアミン)がある。ブロビレンアミン類は、アクリロニトリルをエチレンアミン、たとえば式H₂N(CH₂CH₂NH)_jH(式中、jは1～5の整数である)を有するエチレンアミンと反応させ、生成する中間体を次いで水素添加することにより製造される。すなわち、エチレン ジアミンとアクリロニトリルとから生成された生成物は、H₂N(CH₂)_jNH(CH₂)_jNH(CH₂)_jNH₂である。

かたりの場合には、本発明のポリスクシンイミドの製造における反応剤として使用されるポリアミンは単種の化合物ではなく、数種の化合物のうちの一種が示された平均組成の主成分を占めている混合物である。たとえば、アジリジンの重合により、あるいはジクロロエチレンとアンモニアとの反応により、製造されるテトラエチレン ペンタミンは低級アミンと高級アミン(たとえば、トリエチレン テトラミン)との両方、置換されているビペラジン類およびペンタエチレン ヘキサンを含有するが、その組成のほとんどは、テトラエチレン ペンタミンであり、脂アミン組成の実験式はテトラエチレン ペンタミンの式とほとんど類似している。さらにまた、本発明において使用されるポリスクシンイミドの製造において、ポリアミン中の種々の窒素原子が幾何学的に均等でない場合には、数種の置換異性体が存在でき、これらは最終生成物内に含まれる。ポリアミンの製造方法およびそれらの反応は、

特表平3-502698 (13)

次の刊行物に詳細に記載されている：

Sidgwick の「The Organic Chemistry of Nitrogen」、Clarendon Press, Oxford, 1966 年；
Noller の「Chemistry of Organic Compounds」、
Saunders, Philadelphia, 第 2 版, 1957 年；および Kirk-Othmer の「Encyclopedia of Chemical
Technology」、第 2 版、特に第 2 卷、99～116
頁。

日(3) 一般的製造方法

ポリスクシンイミドは共重合体をポリアミンと反応させ、モノ-ポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミド、高級-ポリスクシンイミドあるいはその混合物を生成することによつて、製造される。共重合体中のスクシン基に対するポリアミンの塗入モル比は、生成されるポリスクシンイミドの混合物を決定することができる。たとえば、モノ-ポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミドまたは高級ポリスクシンイミドよりなる生成物は、ポリアミンと共重合体中のスクシン基とのモル比および使用するポリアミンをコントロールすることによつて、製造することができる。すなわち、ポリアミン約 1 モルを共重合体中のスクシン基 1 モルと反応させた場合には、主として、モノ-ポリスクシンイミド生成物が製造される。共重合体中のスクシン基約 2 モルをポリアミン 1 モルと反応させた場合には、ビス-ポリスクシンイミドを製造するこ

ができる。適当な溶媒は、アルコール、脂肪族溶媒および芳香族溶媒などを包含する有機溶媒を包含する。この反応は、約 80°C ～ 約 250°C、好ましくは約 120°C ～ 約 180°C の温度で行ない、そして約 2 ～ 約 24 時間以内に、一般に完了する。この反応は周辺圧力および大気圧の下に行なうことができるが、大気圧の空氣回気が好ましいこともある。所要の生成物は、慣用の方法により、たとえば水洗および、通常減圧の下での、残留溶媒の全部のストリッピングにより、単離することができる。

日(4) 好ましいポリスクシンイミドの一般的製造方法

本発明の好ましいポリスクシンイミドは、本発明のポリPIBSA をポリアミンと反応させることによつて製造される。ポリPIBSA 中のスクシン基に対するポリアミンの塗入モル比は、モノ-ポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミドまたは高級ポリスクシンイミドあるいはその混合物を生成するか、そして(または)主として生成するかによつて決める。従つて、ポリPIBSA 中のスクシン基約 1 モルに対してポリアミンを約 1 モルの塗入モル比(CMR)で使用すると、主として、モノ-ポリスクシンイミドが生成される。しかしながら、ポリPIBSA 中のスクシン基 1 モルに対し 0.5 モルのポリアミンの CMR を用いると、ポリアミン成分が 2 個のスクシン基と結合するよう挙動し、これにより、交さ、結合した生成物が生成される。従つて、

とができる。さらに多くの量の共重合体中スクシン基を使用した場合には、高級ポリスクシンイミドを製造することができ、この場合には、数個の共重合体分子のそれからのスクシン基を反応させて、高級ポリスクシンイミドを生成させるのに充分なポリアミン中の塩基性アミノ基(または充分の分枝基)を使用する。ポリアミン成分による共重合体分子の交さ結合によつて、約 10,000 ～ 約 100,000 の程度の非常に大きい分子量の組成物を製造することができる。

ポリアミンとアルケニルまたはアルキル無水ヨハク酸とを反応させて、ポリアミノアルケニルまたはアルキルスクシンイミドを生成する反応は当技術で周知であり、米国特許第 2,992,708 号；同第 3,018,291 号；同第 3,024,237 号；同第 3,100,673 号；同第 3,219,666 号；同第 3,172,892 号および同第 3,272,746 号に記載されている。アルケニルまたはアルキル スクシンイミドの製造に係る上記特許の記載を参考資料としてここに組入れる。本発明のポリスクシンイミドはこれらの特許に記載されている一般的な方法に従い製造することができる。

従つて、ポリアミンと共重合体とは、所要のモル比で接触させ、所要のモノ-ポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミドまたは高級ポリスクシンイミドあるいはその混合物が得られる。この反応は、反応剤それらだけで、あるいは好ましくは溶媒中で行なうこと

ポリPIBSA とポリアミンとの反応により、「ポリスクシンイミド」の用語で表わされる生成物の混合物が生成される。この用語には、モノ-ポリスクシンイミド、およびまた、高級スクシンイミドおよびビス-ポリスクシンイミド、ならびに中間構造の組成物が含まれる。

この反応は、ポリアミンとポリPIBSA とを接触させることにより行なう。反応剤の割合に制限はないが、前記したように、CMR は所要のポリスクシンイミドが生成されるよう選択することができる。反応は、ポリアミンをポリPIBSA のスクシン基と反応させるのに充分な温度で行なう。特に、約 120°C ～ 約 180°C の反応温度が好ましく、約 140°C ～ 約 170°C の温度は特に好ましい。

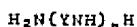
この反応は、反応剤それら自体だけで行なうことができ、この場合には、ポリアミンとポリPIBSA との両方を一緒にさせ、次いで反応温度で搅拌する。

別法として、この反応は、稀釀剤中で行なうことができる。たとえば、反応剤を脂肪族または芳香族などの溶媒中で混合し、次いで反応温度で搅拌することができる。反応の完了後に、揮発性成分を留去することができる。稀釀剤を使用する場合には、稀釀剤は反応剤および生成された生成物に対して不活性であると好ましく、一般に、効果的な搅拌を確保するのに充分の量で使用する。

窒素原子約 2 ～ 約 1.2 個および炭素原子約 2 ～ 約

特表平3-502698 (14)

40個を有するポリアミンは好適である。この反応に使用する、さらに好ましいポリアミンは下記の式により一般的に示される：

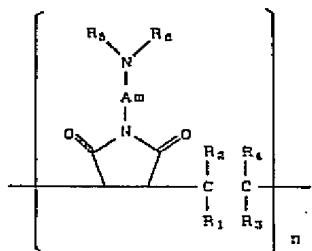


(式中、Yは炭素原子2～10個、好ましくは炭素原子2～6個を有するアルキレン基であり、そしてnは約1～11、好ましくは1～6の整数である)。しかしながら、これらのアルキレン・ポリアミドの製造によつては、單一種の化合物は生成されず、ビペラジンのような現状ヘテロ環化合物がアルキレン・ジアミン中に、或る程度で含まれていることがある。

B(5) 好ましいポリスクシンイミド

(a) モノポリスクシンイミド

好ましいモノポリスクシンイミドは次式を有するものを包含する：



[式中、Amは、アミン型炭素原子約0～約10個および炭素原子約2～約40個を有する結合基であり；Ra

は1またはそれ以上であり；そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルキルでありそして他の一つは高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルである；そしてR₃およびR₄は独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいはR₃およびR₄は一緒になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンである]。

好適な高分子量ポリアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル基を包含する。約500～約5,000、さらに好ましくは約900～約2500の平均分子量を有するポリイソブチル基が好適である。

好適な低級アルキル基はメチルおよびエチルを包含する。低級アルキル基がメチルである化合物は特に好ましい。

R₃およびR₄が水素またはメチルである化合物が好ましく、好適な基R₃および基R₄は水素を包含する。

Am基は好ましくは、アミン型炭素原子約0～約10

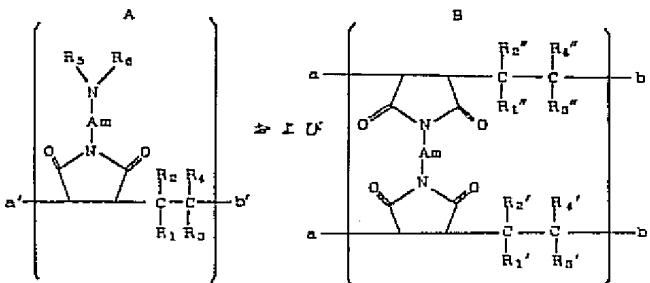
個および炭素原子約2～約40個を有する。さらに好ましいAm基は式-[Z(NH)_pZ']- (式中、ZおよびZ'は独立して、炭素原子約2～約6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)で示される基である。ZおよびZ'がエチレンであり、そしてpが2、3または4であるAm基は特に好適である。

ロが約2～約20、さらに好ましくは約2～約10である化合物は好ましい。

約1.1～約2.0、さらに好ましくは約1.5～約1.0の平均重合度を有する化合物は好ましい。

(b) ピース-ポリスクシンイミド

好ましいポリスクシンイミドは、その少なくとも一部分がピース-ポリスクシンイミド構造から部分的に構成されているものを包含する。これらの好ましいポリスクシンイミドのいくつかは、下記の式から選ばれる単位よりなるランダムポリスクシンイミドである：



上記式Aおよび式Bにおいて、Amはアミン型炭素原子約0～約10個および炭素原子約2～約40個を有する結合基であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R_{1'}、R_{2'}、R_{3'}、R_{4'}、R_{1''}、R_{2''}、R_{3''}、R_{4''}、R_{1'''}、R_{2'''}、R_{3'''}、R_{4'''}、R_{1''''}、R_{2''''}、R_{3''''}、R_{4''''}は水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルであるか、またはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルである；R_{1'}およびR_{2'}は水素であり、そしてR_{3'}およびR_{4'}は水素であり、そしてR_{1''}およびR_{2''}のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルである；R_{1'''}およびR_{2'''}は水素であり、そしてR_{3'''}およびR_{4'''}は水素であり、そしてR_{1''''}およびR_{2''''}のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つはポリアルキルである；そしてR_{3''''}およびR_{4''''}は独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいはR_{3''''}およびR_{4''''}は一緒になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンである；a、a'、bおよびb'は共有結合の

特表平3-502698 (15)

ための部位であるが、各単位の α 部位または β 部位のうちの少なくとも一つは α 部位または β 部位に共有結合されている。

好適なポリアルキル基は、少なくとも約 30 個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも約 50 個の炭素原子を有するポリイソブチル基である。約 5000 ~ 約 50,000、さらに好ましくは、約 9000 ~ 約 2500 の平均分子量を有するポリイソブチル基は特に好ましい。

好適な低級アルキル基はメチルおよびエチルを包含し、エチルは特に好ましい。

好適な A_m 基は式 $[Z(NH)_p Z']_n$ (式中、 Z および Z' は独立して、炭素原子 2 ~ 6 個を有するアルキレンであり、そして p は 0 ~ 5 の整数である) を有する基を包含する。 Z および Z' がエチレンであり、そして p が 1, 2 または 3 である A_m 基は特に好ましい。

A 単位および B 単位の平均合計が約 2 ~ 約 50 であるランダム ポリスクシンイミドは好ましい。好ましいランダム ポリスクシンイミドは、約 10,000 ~ 約 15,000 の分子量を有する。

ビスースクシンイミド構造が主として存在する化合物、すなわち A 単位よりも多くの B 単位を有する化合物が好ましい。このような化合物は、部分的に、約 10,000 ~ 約 15,000 の程度の高い平均分子量を有することから好ましく、この高平均分子量は、これ

ゲル状物性を有することができる。

C. 硫素の 1 個または 2 個以上がヒドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシ ポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルで置換されているポリアミノ ポリスクシンイミドあるいはこの ポリスクシンアミドの後処理

一般に供されている米国特許第 4,612,132 号には、ポリアミノアルケニルまたはアルキル スクシンイミドが記載されており、この化合物は、環状カーボネートとの反応により、あるいは適当なクロロホーメートとの反応により生成することができる、そのポリアミノ部分の窒素の 1 個または 2 個以上がヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルボニル(このヒドロカルビルは炭素原子 1 ~ 約 20 個を有し、そしてこのヒドロキシヒドロカルビルは炭素原子約 2 ~ 約 20 個を有する)により置換されている化合物および適当なクロロホーメートとの反応により生成することができる、そのポリアミノ部分の窒素の 1 個または 2 個以上がヒドロキシ ポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルにより置換されている化合物である。米国特許第 4,612,132 号にはまた、このような修飾ポリアミノ アルケニルまたはアルキル スクシンイミドの製造方法が記載されている。

らの化合物が、潤滑油組成物に使用された場合に、有利な分散剤能力を示し、かつまた有利な V.I. クレジットを示すことに関連することができる。

その重要な部分がビスースクシンイミド構造よりなるポリスクシンイミド化合物は稍状もしくは梯子状重合体よりなるものと信じられる(その類機の一つを Fig 1 に例示する)。このような重合体は規則正しい様相で交さ結合されている。この規則正しい交さ結合は、約 10,000 ~ 約 15,000 の程度の、非常に高い分子量を有する化合物の生成を可能にし、かつまた、改善された分散性および V.I. クレジットを含むこれらの化合物の有利な物性に寄与するものと信じられる。さらにまた、共重合体分子がポリアミンにより交さ結合され、上記の構造を有するポリスクシンイミドを生成することから、このような生成物は、梯子状構造を形成していないポリスクシンイミドに比較して、剪断力に対してさらに安定であり、かつまた加水分解し難い。

四 高級(Higher) ポリスクシンイミド

高級ポリスクシンイミドは本発明の共重合体を、2 個より多くのこの共重合体分子のそれぞれからのスクシン基と反応することができるよう分枝を有するポリアミンと反応させることにより製造される。この交さ結合によつて、これらの高級ポリスクシンイミドは他のポリスクシンイミドが有する分散物性に加えて、

米国特許第 4,612,132 号にはまた、ポリアミノアルケニルまたはアルキル スクシンイミドとアルケニルまたはアルキル無水コハク酸から製造され、ヒドロキシヒドロカルビル カルバメートの後処理が記載されている。

さらにまた、米国特許第 4,612,132 号には、この特許に記載の修飾スクシンイミドとホウ酸または類似のホウ素化合物とを反応させ、ポレート化された分散剤を生成することが記載されている。従つて、この米国特許第 4,612,132 号の記載を参考資料としてここに組入れる。

一般に供与されている米国特許第 4,585,566 号には、別種の窒素含有分散剤を環状カーボネートと反応させることによる、改良分散剤が記載されている。従つて、この米国特許第 4,612,132 号の記載を参考資料としてここに組入れる。

従つて、米国特許第 4,612,132 号および同第 4,585,566 号に記載の方法により、修飾ポリスクシンイミドを製造することができる。すなわち、そのポリアミノ部分の窒素の 1 個または 2 個以上が、ヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルボニル(このヒドロカルビルは炭素原子 1 ~ 約 20 個を有し、そしてこのヒドロキシヒドロカルビルは炭素原子 2 ~ 約 20 個を有する)で置換されているポリアミノ ポリスクシンイミドは

特表平3-502698 (16)

イミドをフルオロリン酸またはそのアンモニウム塩で処理し、炭化水素可溶性のフルオロリン酸付加物を得ることが記載されている。従つて、この米国特許第4,615,826号の記載を参考資料としてここに組入れる。

米国特許第4,615,826号の記載に従うことにより、本発明のポリスクリンイミドの炭化水素可溶性フルオロリン酸付加物を製造することができる。このようした付加物は、本発明のポリスクリンイミドとフルオロリン酸またはそのアンモニウム塩の反応生成物であり、このフルオロリン酸またはその塩の量が塩基性塗料原液1当量当たり約0.1～約1当量である生成物よりなる。

ポリPIBSAなどの好ましい共重合体を包含する本発明の共重合体は、その他の広く種々の種類の処理剤によつて該処理することができる。米国特許第4,234,435号には、コハク酸系アシル化剤を種々の反応剤と反応させ、潤滑油組成物に有用である該処理されたカルボン酸誘導体組成物を生成することが記載されており、この特許の記載を参考資料として、ここに組入れる。

D. 潤滑油組成物

本発明の共重合体、ポリスクリンイミドおよび修飾ポリスクリンイミドは、潤滑油に使用した場合に、分散剤および清浄剤添加物として有用である。この方法で使用する場合には、本発明の添加剤は通常、組成

環状カーボネートとの反応により、線状モノマーまたはポリーカーボネートとの反応により、あるいは適当なクロロホーメートとの反応により製造することができる。ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルは、適当なクロロホーメートとの反応により生成することができる。また、本発明のポリスクリンイミドから製造されたヒドロキシヒドロカルビルカルバメートは、米国特許第4,612,152号および同第4,585,566号の記載に従い、アルケニルまたはアルキル無水コハク酸(あるいは、ポリPIBSAのようない本発明の共重合体でさえも)、後処理することができる。このようにして生成される生成物は潤滑油用のおよび燃料用の効果的な分散剤および清浄剤添加物である。

本発明のポリスクリンイミドおよび修飾ポリスクリンイミドはまた、ホウ酸または類似のホウ素化合物と反応させ、本発明の範囲内の有用性を有するガレート化分散剤を生成させることができる。ホウ酸(ホウ酸)に加えて、適当なホウ素化合物の例には、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素およびホウ酸エステルが含まれる。一般に、ポリスクリンイミドまたは修飾ポリスクリンイミドに対し、約0.1当量～1.0当量のホウ素化合物を使用することができる。

一般に供与されている米国特許第4,615,826号には、少なくとも1個の塩基性官能基を有するスクシン

物に対し、0.2～1.0重量%、好ましくは約0.5～8重量%、さらに好ましくは、約1～約6重量%の量で存在させる。本発明の添加剤組成物とともに使用される潤滑油は、潤滑性の粘度を有し、好ましくは内燃機関のクランクケースで使用するのに適する鉱油または合成オイルであることができる。クランクケース潤滑油は通常、0下で約13.00 cStから21.0下(99°F)で2.27 cStまでの粘度を有する。この潤滑油は合成原または天然原に由来することができる。本発明において、基材オイルとして使用される鉱油は、潤滑油組成物に常用されるパラフィン系、ナフテン系およびその他のオイルを包含する。合成オイルは、炭化水素合成オイルおよび合成エステル類の両方を包含する。有用な合成炭化水素オイルは、適当な粘度を有するアルフアオレフィンの液状重合体を包含する。1-デセントリマーのようなC₆～C₁₂アルフアオレフィンの水素添加された液状オリゴマーは特に有用である。同様に、ジドデシルベンゼンのようない、適当な粘度のアルキルベンゼンを使用することもできる。

炭化水素オイルと合成オイルとのブレンドもまた、有用である。たとえば、水素添加1-デセントリマー-1.0～2.5重量%と15.0 SUS(100°F)鉱油7.5～9.0重量%とのブレンドは優れた潤滑油基材を与える。

潤滑油混縮物はまた、本発明の範囲内に包含される。

本発明の混縮物は通常、潤滑性粘度のオイル約9.0～1.0重量%、好ましくは約9.0～約5.0重量%および本発明の添加剤約1.0～9.0重量%、好ましくは約1.0～約5.0重量%を含有する。代表的には、この混縮物は、出荷および貯蔵中の取り扱いを容易にするのに充分の稀釈剤を含有する。この混縮物に適当な稀釈剤は、いずれの不活性稀釈剤をも包含し、好ましくは潤滑性粘度のオイルであり、これにより、混縮物は潤滑油と容易に混合することができ、潤滑油組成物を製造することができる。稀釈剤として使用することができる適当な潤滑油は代表的には、1.00下(38°C)で、約5.5～約5.00 Saybolt Universal Seconds(SUS)の範囲の粘度を有するが、潤滑性粘度を有するオイルを使用することができる。

組成物中に存在させることができるもの他の添加剤は、サビ防止剤、銅泡防止剤、腐蝕防止剤、金属不活性化剤、流動点抑制剤、腐化防止剤およびその他の種類の既知の添加剤を包含する。

本発明の添加剤は作動液、マリンクランクケース潤滑剤などの分散剤および清浄剤として使用することができるものと解釈される。このようない用途で使用する場合には、本発明の添加剤は、油に対して約0.1～1.0重量%の量で加える。

E. 燃料組成物

燃料に使用する場合には、所望の清浄化を得るために

に必要な、本発明の添加剤の適当な濃度は、使用される燃料のタイプ、別の清浄剤または分散剤の存在、あるいはその他の添加剤などを含む種々の因子に依存する。しかしながら、一般に、そして好ましい態様において、基材燃料中の本発明の添加剤の濃度範囲は、基材燃料の1試に対し、1.0～10,000重量ppm、好ましくは3.0～5,000ppmである。別の清浄剤が存在する場合には、さらに少ない量の添加剤を使用することができる。本発明の添加剤は、燃料混結物として調製することができ、この場合には、約150℃～400℃下の範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤を使用する。好ましくは、脂肪族または芳香族の炭化水素溶剤、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸点芳香族あるいは芳香族シンナーを使用する。炭化水素溶剤と組合せて、イソブロパノール、イソブチルカルビノール、ローナタノールなどのような、炭素原子3～8個を有する脂肪族アルコールは燃料添加剤に使用するのに適している。燃料混結物中の、本発明の添加剤の量は通常、少なくとも5重量%であり、一般に7重量%を超えない。好ましくは、5～50重量%、さらに好ましくは、1.0～25重量%である。

次例は本発明を詳細に説明するために示すものである。これらの例および説明は本発明の範囲を、いかなる点でも制限するものと解釈されねばではない。

ポリイソブチル-2-4ポリPIBSAの製造

温度計、オーバーヘッド搅拌機、窒素導入口および水凝縮器を備えた、1と三ツ頭フラスコ中に、ポリイソブチレン（BP ChemicalsからのULTRAVIS-10）165.02g（0.174モル）およびジクロロエタン105ccを加え、次いで無水マレイン酸16.4g（0.167モル）を加えた。生成する混合物を約45℃に加熱し、次いでtert-ブチルバーベンゾエート3.3g（0.017モル）を加えた。生成する混合物を加熱還流させた（83℃）。この反応混合物を、全部で30時間、搅拌しながら加熱した。この反応混合物を冷却させた。溶媒を減圧で除去した。残留物を、0.1mmHgの減圧の下に150℃に加熱することによって、未反応無水マレイン酸を除去した。結果176.0gの生成物が得られた。この生成物は約5000の平均分子量を有した。交換率は約6.0%であつた。ケン化数は73.3であつた。

例3～15および比較例10～5C

例1および例2に記載の基本的合成方法に従い行なわれた、製造を表1にまとめて示す。表1には、使用された反応剤、反応温度、時間および溶媒、ならびに逆転基開始剤が示されている。

例12はBP Chemicalsから得られる商品名ULTRAVIS-3.0を有する約1500の分子量のポリイソブチレン（これはメチルビニリデン異性体が総組成の約70%

例

例 1

ポリイソブチル-2-4ポリPIBSAの製造

オーバーヘッド搅拌機、温度計、凝縮器および加熱マントルを備えた、1と三ツ頭フラスコ中に、加圧の下で、BP Chemicals社から得られる商品名ULTRAVIS-10を有する、約950の分子量を有し、メチルビニリデン異性体が総組成の約70%を構成する、ポリイソブテン5,000g（5.265モル）、無水マレイン酸1547.1g（15.79モル）およびクロロホルム2,500ccを入れた。この混合物を加熱還流させ、ここに2,2'-アゾビス（2-メチル-プロピオニトリル）（"AIBN"）67.21g（0.41モル）を加えた。この混合物を2時間還流させ、この時点で、AIBN67.21gをさらに加えた。これを、さらに2時間還流させた後、AIBNの三回目の添加（66.58g）を行なつた。全部で201g（1.2モル）のAIBNを添加した。この反応混合物を全体で20時間還流させ、次いで冷却させた。2相が形成された。ほとんどのクロロホルムと未反応無水マレイン酸とを含有する下方の相は液状。主として、生成物および未反応ポリイソブチレンを含有する上方の相を分離した。溶媒および無水マレイン酸を減圧で除去した。40.4のケン化数を有する総量4,360gの生成物が得られた。

例 2

を構成するものである）を使用して行なわれた。

比較例1C～5Cは、Exxon Chemicalから得られる商品名Parapol 950を有し、AlCl₃触媒を用いて製造された、分子量約950のポリイソブチレンを使用して行なわれた。

特表平3-502698 (18)

表 I (つづき)

表 I

生成物の例番号	ポリブテン(g)	無水マレイン酸(g)	溶媒(ml)	開始剤(g)	温度(°C)	時間(時間)
2	Ultravis-10 (165.09)	16.4	ジクロロエタン (105)	TBPP (3.3)	83	30
3	Ultravis-10 (384.6)	119	トルエン (250)	AIBN (15.5)	110	6
4	Ultravis-10 (330)	32.3	クロロベンゼン (210)	DTBP (5.8)	135	30
5	Ultravis-10 (5000)	1547	ジクロロエタン (2500)	AIBN (200)	83	13
6	Ultravis-10 (384.6)	119	クロロホルム (250)	AIBN (15.5)	74	24
7	Ultravis-10 (384.6)	119	塩化メチレン (250)	AIBN (15.5)	40	94
8	Ultravis-10 (330)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	30
9	Ultravis-10 (330)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	144	39
10	Ultravis-10 (330)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	114	4
11	Ultravis-10 (330)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	4
12	Ultravis-30 (217.1)	16.4	ジクロロエタン (105)	TBPP (3.3)	83-184	26
13	Ultravis-10 (3350)	328.3	クロロベンゼン (1600)	DTBP (42.6)	138	28

生成物の例番号	ポリブテン(g)	無水マレイン酸(g)	溶媒(ml)	開始剤(g)	温度(°C)	時間(時間)
14	Ultravis-10 (5000)	515.8	クロロホルム (3000)	TBPP (102.8)	72	54
15	Ultravis-10 (10,000)	1031	クロロホルム (6000)	TBPP (205.6) then 140	72	48 2
16	Parapol 950 (384.6)	119	トルエン (250)	AIBN (15.5)	110	6
20	Parapol 950 (76.4)	23.8	ジクロロエタン (50)	AIBN (2.33)	83	4
30	Parapol 950 (330)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	30
40	Parapol 950 (330)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	114	30
50	Parapol 950 (330)	32.3	クロロベンゼン (210)	DTBP (5.8)	138	30

* AIBN = 2,2'-アズビス(2-メチル-プロピオニトリル); DTBP = tert-ブチルバーオキシド; TBPP = tert-ブチルバーオキシベンゾエート

** 分子量 1300

例 16

500 ml 三ツ頭フラスコに、ポリPIBSA 約3日重量をかねて未反応ポリイソブテン(このポリイソブテンのうちの約6.8重量%はメチルビニリデン異性体よりなる)よりなるポリPIBSA ポリブテン混合物(これは例5の方法に従い製造される)100gを投入した。次いで、この混合物に、無水マレイン酸8gをかねてジ-tert-ブチルバーオキシド1.7gを加えた。この混合物を、5時間150°Cに加熱攪拌した。混合物を冷却させた後に、ヘキサン150mlを加え、未反応無水マレイン酸を沈殿させ、この沈殿を次いで離別した。ヘキサンを36mmHg(abs)の下に90°Cでストリッピングにより除去了した。生成物は0.08重量%の無水マレイン酸含有量を有した。

例 17 A

22g 三ツ頭フラスコに、ポリイソブテン(BP Ultravis 10) 375.2gをかねて未反応ポリIPIBSA 約5.7重量%をかねて未反応ポリイソブテン約4.3重量%よりなるポリPIBSA ポリイソブテン混合物280.0g(これは例13に従い製造される)を投入した。この混合物を91°Cに加熱し、次いで無水マレイン酸1.4gをかねてジ-tert-ブチルバーオキシド(DTBP)2.7gを加えた。僅かな発熱が見られ、温度は147°Cに上昇した。この混合物を1時間、140°Cで加熱攪拌した。室温で一夜にわたり放置した後に、この混合物を

140°Cに加熱し、次いで無水マレイン酸378.8gをかねてDTBP 5.67gを加えた。この混合物を140°Cで6.5時間加熱した。この混合物を室温まで、一夜の間に、冷却させた。混合物を80°Cに加熱し、次いで28インチHg(vac)の減圧を加えた。温度は200°Cに高めた。この混合物を200°Cとより28インチHg(vac)で2時間、ストリッピング処理し、未反応無水マレイン酸を除去した。

例 17 B

22g 三ツ頭フラスコに、ポリイソブテン(BP Ultravis 10) 804.0gをかねて例17 Aに従い製造されたポリPIBSA / ポリブテン混合物600.0gを投入した。この混合物を109°Cに加熱し、次いで無水マレイン酸84.0gをかねてDTBP 126gを加えた。生成する混合物を、5.25時間、140°Cで攪拌加熱した。この混合物を室温まで冷却させた。混合物を次いで、攪拌しながら、128°Cまで加熱し、次いで無水マレイン酸153gをかねてDTBP 25gを追加添加した。この混合物を3.5時間、140°Cで攪拌加熱し、次いで無水マレイン酸153gをかねてDTBP 11.8gを追加添加した。この混合物を、さらに3.67時間、140°Cで攪拌加熱した。混合物を次いで室温まで冷却させた。この混合物を1時間、186°Cで攪拌し、加熱し、この間、減圧を適用し、未反応無水マレイン酸を生成物から除去した。生成物は8.5gのKOH/g

特表平3-502698 (19)

高重合度を有するポリPIBSA TEPA ポリスクリンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド搅拌機およびディーンスタークトラップを備えた、1.2ℓフラスコに、窒素雰囲気の下に、例1に従い製造されたポリPIBSA 434.0g(これは、ケン化数40.4のKOH/g、分子量約9000を有する)を入れた。生成する混合物を搅拌しながら、130℃に加熱し、次いでトリエチレンテトラミン(TETA)163.7g(1.12モル)を加えた。この反応混合物を160℃~215℃で、一夜にわたり搅拌し、水24mlを採取した(ディーンスタークトラップによる)。この反応混合物を冷却させた。

下記の特性を有する、約58,000の分子量のポリスクリンイミド436.0gが得られた: %N, 1.45; %N, TAN 1.01; TBN 2.69; 100℃における粘度 2.649 cSt.

分子量は、溶剤として10%プロピルアミン/90%THFを使用する、一連に連結した1-1000Aおよび1-500Aのウルトラステロゲル(ultrastyrogel)カラムを使用し、既知(分子量)のポリスチレン標準による保有時間と比較して、測定した。

例 19

に、180℃で2時間、加熱した。この反応混合物を冷却させた。下記の特性を有する、約35,000の分子量のポリスクリンイミドである生成物458.9gが得られた: %N 1.14; TAN 2.35; TBN 20.1; 100℃における粘度1.817 cSt.

例 21

低重合度を有するポリPIBSA TETA ポリスクリンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド搅拌機およびディーンスタークトラップを備えた、5ℓフラスコに、例17日に従い製造されたポリPIBSA 1,000g(これは85.8のケン化数、約2500の分子量を有する)およびChevron 100N R粘度計オイル99.9gを入れた。この混合物を60℃に加熱し、次いでTETA 75.78gを加えた。この混合物を160℃に加熱し、この温度で4時間、保持した。全部で7.0mlの水がディーンスタークトラップから分離された。この反応混合物を次いで、減圧の下に、160℃で2時間保持した。反応混合物を冷却させた。%N=1.35を有する生成物201.82gが得られた。

例 22

低重合度を有するポリPIBSA HPA ポリスクリンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド搅拌機およびディーンスタークトラップを備えた、5ℓフラスコに、

高重合度を有するポリPIBSA TETA ポリスクリンイミドの製造

オーバーヘッド搅拌機、加熱マントルおよびディーンスタークトラップを備えた1.2ℓフラスコに、窒素净化の下に、例5により製造されたポリPIBSA 453.9g(ケン化数36.3、分子量約6600)を入れた。この系を搅拌しながら、125℃に加熱し、次いでトリエチレンテトラミン(TETA)131.6gを加えた。この反応混合物を5時間、165℃に加熱した。全部で21.5mlの水がディーンスタークトラップに採取された。この混合物を次いで、減圧の下

(窒素净化の下に)、例17日に従い製造されたポリPIBSA 1000g(これは、85.8のケン化数および2500の分子量を有する)およびChevron 100N R粘度計オイル93.2を入れた。この混合物を60℃に加熱し、ここに、Union Carbide Corporationから得られる重質ポリアミン「HPA」)MAX 142.45gを加えた。混合物は非常に粘稠になつた。この反応混合物を、165℃に加熱し、この温度で4時間保持した。この混合物は粘度が小さくなつた。次いで、この反応混合物を減圧の下に、2時間、165℃に加熱した。この混合物を冷却させた。%N=2.23を有する上記生成物が得られた。

例 A

ケン化数の測定

ケン化数はASTM法D94-B0により測定した。

例2~15および例10~50の生成物について得られた結果を表Ⅱに示す。

例 B

未反応ポリイソブチレンバーセントおよび生成物バーセントの測定

未反応ポリイソブチレンのバーセントおよび生成物のバーセントは下記の方法に従い測定した。

生成物の試料5.0gをヘキサンに溶解し、シリカゲル80.0g(Davison 62、孔サイズ140μのシリカゲル)のカラムに入れ、ヘキサン600mlで溶出し

特表平3-502698 (20)

値である)で割算することによつて計算した。

例2～15および例10～50の生成物について得られた結果を表Ⅱにまとめて示す。

例 D

「PIBSA」数の計算

PIBSA数は、ケン化数を生成物パーセントで割算することによつて計算した。これによつて、100%活性ベースに対するポリPIBSAのケン化数である「PIBSA数」が得られる。この数値を表Ⅲにまとめて示す。

例2～15および例10～50の生成物について得られた結果を表Ⅲにまとめて示す。

ポリPIBSAはステチン基とポリイソブチル基とが互に存在する共重合体よりなるものであると信じられる。

例 E

ポリPIBSAのフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のいくつかのポリPIBSA共重合体およびいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線(Fourier Transform Infrared - FTIR)スペクトル(これは2cm⁻¹の解析力を有する)を Nicolet MX-1 FTIRで記録した。スペクトル測定用の試料は、Chevron 100 N R鉛油中に5重量%の濃度で溶解することによつて調製した。各試料に係る酸無水物の伸縮のFTIR振動を測定し、表Ⅳに示す。

表Ⅳから見ることができるように、(a) BP Ultravvis

試料に係る酸無水物の伸縮に関するFTIR振動を測定し、表Ⅳに記録する。

表Ⅳから見ることができるように、(a) BP Ultravvis ポリイソブチレン(組成の約70%がメチルビニリデン配位を有する)から熱処理法により製造されたPIBSA(「熱処理法PIBSA」)および(b) Exxon Parapol ポリイソブチレンの両方ともに、1793cm⁻¹に酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリイソブチレンから塩素化法により製造されたPIBSA(「塩素化法PIBSA」)は1785cm⁻¹に、酸無水物の伸縮振動を有した。これに対し、本発明の共重合体(例3～12に従い製造されたもの)は、1777～1783cm⁻¹の範囲に、酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリイソブチレン(これは少なくとも約20%のアルキリデン異性体を含有していない)を遊離基条件の下に反応させることによつて製造された、比較例10～50は、通常のPIBSA物質に係る1785～1790cm⁻¹の範囲に酸無水物の伸縮振動を示した。これらの差違は、本発明の共重合体中に1対1で交互に存在する、2,3-ジ置換によるものと信じられる。

例 F

ポリスクシンイミドのフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のポリPIBSA共重合体のいくつかおよびいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線(FTIR)スペクトルを Nicolet MX-1 FTIRで記録した。スペクトルを測定する試料は、Chevron 100 N R鉛油に5重量%の濃度で溶解することによつて調製した。各

いくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線(FTIR)スペクトルを記録した。試料は例Eに記載のとおりに調製し、各試料のスクシンイミドストレングチに係るFTIR振動を表Vに示す。

表Vから見ることができるように、熱処理法PIBSAから製造されたモノスクシンイミドおよび熱処理法PIBSAから製造されたビス-スクシンイミド、BS-2hは 1705.1 cm^{-1} および 1707.0 cm^{-1} にスクシンイミドの伸縮をそれぞれ示した。塩素化法PIBSAから製造されたモノスクシンイミド、MS-CL、塩素化法PIBSAから製造されたポリスクシンイミド、PS-CLおよび塩素化法PIBSAから製造された市販のスクシンイミドは、それぞれ、 1706.2 cm^{-1} 、 1705.1 cm^{-1} および 1705.1 cm^{-1} にスクシンイミドの伸縮を示した。

これに対して、本発明のポリスクシンイミドは約 1697 cm^{-1} ～約 1705 cm^{-1} にスクシンイミドの伸縮を示した。このスクシンイミドの伸縮に係る特徴的振動は、本発明のポリPIBSA共重合体によつて示される特徴的な脱水物伸縮と同様に、ポリスクシンイミド構造中の2位置および3位置におけるシフトによるものと信じられる。

例 D

並次VE試験 - スラッジ

例1日に従い製造された、本発明のポリスクシンイ

特表平3-502698 (21)

ミドを含有する、配合オイルを逐次VEエンジン試験法(Sequence VE Test Procedure, Seventh Draft, 1988年5月19日)に従い試験し、スラッジを評価した。この試験組成を2種の工業用対照オイルと比較した：対照A：低パフォーマンスオイルおよび対照B：良好パフォーマンスオイル。9またはそれ以上のスラッジ値(sludge rating)は有利であり、一般に合格であると考えられる。結果を表VIにまとめて示す。

生成物の 例番号	生成物 重量 g	ケン化価 mg KOH/ g 試料	示反応 ポリブテン %	表 II		
				生成物 %	生成物の 分子量	平均 重合度
2	176	73.5	40	60	5,000	4.8
3	370	N/A	59	39	1,700	1.6
4	355	78.9	56	58	1,350	1.3
5	4.589+	36.3	64	36	6,600	6.3
6	374+	45.4	62	37	9,100	8.7
7	365+	43.3	57	43	11,000	10.5
8	357	78.3	36	60	1,400	1.3
9	364	78.4	40	53	1,200	1.1
10	361	79.8	39	58	1,300	1.2
11	341	35.8	65	32	1,900	1.8
12	232	39.6	35	65	8,000	5.7
13	3,605	80.3	35	57	1,550	1.5
14	5,465	N/A	33	65	3,500	5.1
15	10,462	N/A	35	65	12,000	11.4
1C	352	24.3	87	11	900	0.9
2C	68+	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3C	351	87.3	52	34	900	0.9
4C	357	80.9	57	34	950	0.9
5C	356	N/A	56	32	950	0.9

N/A = 測定されない

+ 生成された2相 = 上方の相からだけ。

生成物の 例番号	表 III	
	100%活性物質 のPIBSA 数	平均 分子量
2	122	5,000
3	N/A	1,700
4	134	1,350
5	101	6,600
6	123	9,100
7	101	11,000
8	131	1,400
9	148	1,200
10	138	1,300
11	112	1,900
12	61	8,000
13	141	1,350
14	N/A	5,300
15	N/A	12,000
1C	219	900
2C	N/A	N/A
3C	287	900
4C	266	950
5C	295	950

N/A = 測定されない

* 使用した場合に、安息香酸開始剤の基礎滴定を含む。

表 V

ポリスクリンイミドのFTIRスペクトル

試料生成物の例番号	FTIR振動(cm^{-1})
18	1697.5
19	N/A
20	1699.2
21	1700.4
22	1699.4
MS-Th (モノ-スクレンイミド-熱処理法PIBSA)	1705.1
BS-Th (ビス-スクレンイミド-塩素化法PIBSA)	1707.0
MS-CZ (モノ-スクレンイミド-塩素化法PIBSA)	1706.2
FB-CZ (ポリスクリンイミド-塩素化法PIBSA)	1705.1
CS-CZ (市販スクリンイミド-塩素化法PIBSA)	1705.1

N/A = 測定されない

熱処理法PIBSA (BPポリイソブテン)	1793.0
熱処理法PIBSA (Exxon ポリイソブテン)	1793.0
塩素化法PIBSA (Exxon ポリイソブテン)	1785.
塩素化法PIBSA (市販製品)	1785.

a N/A = 測定されない

表 VI

逐次VEエンジン試験結果 - スラッシュ

試料 D.1	ロッカーカバー シーリング (Rocker Cover)	平均エンジン スラッシュ
対照 A	1.2	3.8
対照 A	1.6	3.3
対照 B	8.6	8.9
対照 B	9.2	9.2
例1日の生成物を含むするオイル	9.2	9.3
例1日の生成物を含むするオイル	9.0	9.2

例2.3

高重合度を有する、エチレンカーボネート処理したビスTEPAポリスクリンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた、2升三ツ頭フラスコに、高重合度および分子量9.5のポリブテン末端を有する、例3.3に従い製造されたポリPIBSA 6.77.0 g (SPA収率4.4%、0.389モル)を入れた。これに、Chevron 100N接着剤オイル26.7 gを加えた。これを次いで、窒素ガスの下に、攪拌しながら、120°Cに加熱し、次いでTEPA 5.9 g (0.19モル)を迅速に加えた。これを、160°Cで4時間攪拌した。全部で5.9 ccの水が

in TEPA 3.6.7 g (0.194モル)を迅速に加えた。これを160°Cで4時間攪拌した。全部で5.8 ccの水が生成された。これにより、高重合度を有するビスTEPAポリスクリンイミドが生成された。次いで、温度を80°Cに下げ、エチレンカーボネート102.43 g (1.16モル)を加えた。この量は、エチレンカーボネート2モルをビスTEPAポリスクリンイミド中の各塩基性基と反応させるのに必要である。温度を160°Cに4時間、高めた。全部で1004.51 gの生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した: 酸価 = 0.08 mg KOH/g; %N = 1.23%; アルカリ度 = 14.18 mg KOH/g; および100°Cにおける粘度 = 901.2 cSt.

例2.4

低重合度を有するエチレンカーボネート処理したビスTEPAポリスクリンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた2升三ツ頭フラスコに、低重合度および分子量9.5のポリブテン末端を有する、例1.7Bに従い製造されたポリPIBSA 4.97.0 g (ケン化収率5.8%、0.38モル)を加えた。ここに、Chevron 100N接着剤オイル44.7 gを加えた。これを次いで、窒素ガスの下に攪拌しながら、120°Cに加熱し、次いでTEPA 5.9 g (0.19モル)を迅速に加えた。これを、160°Cで4時間攪拌した。全部で5.9 ccの水が

生成された。これにより、低重合度を有するビス PIBSA ポリスクリンイミドが生成される。次いで、温度を 80 °C に下げ、エチレンカーボネート 100.32 g (1.14 モル) を加えた。この量は、エチレンカーボネート 2 モルをビス TEPA ポリスクリンイミド中の各塩基性窒素と反応させるのに必要である。温度を 160 °C に 4 時間、高めた。全部で 103.00 g の生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した：アルカリ度値 - 14.0 mg KOH / g。

例 2.5

高重合度を有する、ポレート化したビス HPA ポリスクリンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および塩素導入管を備えた、2L 三ツ頭フラスコに、高重合度および分子量 950 のポリブテン末端を有する、例 3.5 と同様の方法で製造されたポリ PIBSA (ケン化数 4.9.0, 0.38 モル) を入れた。ここに、Chevron 100 N 稀釀剤オイル 1218 を加えた。これを次いで、塩素導入管の下に、攪拌しながら 140 °C に加熱し、次いで HPA 52.3 g (0.19 モル) を迅速に加えた。これを 170 °C で 4 時間攪拌した。全部で 7.5 cc の水が生成された。これにより、高重合度を有するビス HPA ポリスクリンイミドが生成された。次いで、温度を 65 °C に下げ、水 5 cc およびホウ酸 27.09 g (0.44 モル) を加えた。これを、2 時間加熱還流させ、次いで水を留去し

応温度、時間および溶媒、および還流開始剤、ならびに生成物の重量およびケン化値を示すものである。

特表平3-502698 (23)

た。温度を次いで、171 °C に 2.5 時間、高めた。次いで、生成物を傾斜により採取した。この生成物は次の性質を有した：酸価 - 2.3 mg KOH / g ; % N - 1.68 % ; オホウ素 - 0.53 % および 100 °C における粘度 - 1014 Cst。このポレート化生成物は改善された耐久性を有するものと見做される。

例 2.6

低重合度のポレート化ビス TEPA ポリスクリンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および塩素導入管を備えた 2L 三ツ頭フラスコに、例 4.6 からのポリスクリンイミド 500 g を入れた。これを次いで、塩素導入管の下に、攪拌しながら 50 °C に加熱し、次いで水 50 cc およびホウ酸 28.2 g (0.45 モル) を加えた。これを次いで、2 時間、加熱還流させた (102 °C)。次いで、水を留去し、温度を 1.5 時間、165 °C に高めた。全部で 517.0 g の生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した：% N - 1.24 % ; 100 °C における粘度 - 312.5 Cst；酸価 - 24.3 および % B - 1.01 %。このポレート化生成物は改善された耐久性を有するものと見做される。

例 2.7 ~ 3.6

例 1 および例 2 に概述されている、基本的合成方法を使用し、追加のポリ PIBSA 製造を行なつた結果が表中に包含されている。授理は使用された、反応剤、反

試験 番号	生成物 例番号	ポリブテン (g)	無水 マレイン酸 (g)	溶 剤 (ml)	開 始 剂 (g)	温 度 °C	時 間 時間	生成物 重 量 (g)		ケン化値 mg KOH/g 試料
								試験 番号	生成物 重 量 (g)	
27	Ultrav 1a-10 (330)	32.34	クロロベンゼン (1.2)	TBHP (1.0)	138	30	345	51	51	
28	Ultrav 1a-10 (350)	32.34	クロロベンゼン (1.0)	TBHP (1.0)	138	30	331	38		
29	Ultrav 1a-30 (271)	164	シクロロエタン (1.05)	TBHP (1.05)	83	23	2265	55		
30	Ultrav 1a-30 (447)	328	クロロベンゼン (1.60)	DRBP (42.6)	142	20	4429	67		
31	Ultrav 1a-30 (4342)	328	シクロロエタン (2.00)	TBHP (1.66)	83	22	4933	47		
32	Ultrav 1a-10 (5000)	515.8	シクロロエタン (3.00)	DRBP (77.4)	90	42	5506	46		
33	Ultrav 1a-10 (5000)	515.8	シクロロエタン (3.00)	DRBP (77.4)	91	92	5339	64.4		

*TBHP = テーブルバークセシベンジルエート
DRBP = ディープルバーカセキシド

特表平3-502698 (24)

例 37 ~ 48

表10は、例 18 ~ 22 に概述されている基本的合成方法を使用して行なわれた、追加のポリスチレン以下製造からの結果を含んでいる。表10は、使用されたポリPIBSA、添加された稀釀剤オイルの量、使用されたポリアミン、計算された投入モル比 (DMR)、最終生成物の重量：生成された水およびNを示すものである。

表 10 (つづき)

例 番号	使用 ポリPIBSA (g)	稀釀剤 オイル (g)	使用 ポリアミン (g)	生成物の 重量 (g)		生成した H_2O kg	生成物 の 番号	ポリブテン (g)	馬来 酸 (g)	開始剤 (g)	温度 °C	時間 (g)	生成物 の重量 (g)	ケン化過 程 KOH/g試料
				CAR	CAR									
37 例 1.7 g (500)	443.9	HPA (93.6)	0.89	1025.7	2.94	6.2	34	Ultravia-30 (5000)	376.9	DTPBP (3000)	91	92	5350	34
38 例 1.7 g (1000)	1019	TEPA (55.8)	0.5	2122.6	0.99	9.1	35	Ultravia-10 (2000)	205.88	ジクロロエタン (1200)	91	29	2100	51
39 例 1.5 g (1280)	696	TEPA (99.3)	0.89	2060	1.79	15.0	36	Ultravia-30 (6000)	455	ジクロロエタン (3000)	91	24	6272	50
40 例 3.1 g (1949)	72	TEPA (55.8)	0.5	1965.2	0.98	12	37	Ultravia-30 (196.8)	455	ジクロロエタン (149.91)	91	24	6272	50
41 例 3.2 g (1776.8)	1881	HPA (104.5)	0.5	3740	0.92	13	38	Ultravia-30 (196.8)	455	ジクロロエタン (149.91)	91	24	6272	50
42 例 3.5 g (1423.0)	690	TEPA (110.94)	0.89	2200	1.8	16.5	39	DTBP	~ジ-1-ブチルバー-オキシド					
43 例 3.5 g (1275)	1697	HPA (104.5)	0.5	3060	1.13	14	40	TBPO	-ジ-1-ブチルバー-オクタノエート					
44 例 3.1 g (1403.6)	500	HPA (73.21)	0.5	1965	2.14	13	41	EDTPBP	-エチル-3-ジ(1-アチルバーガキシ)ブチレート					
45 例 3.6 g (500)	109	HPA (24.08)	0.5	606.3	1.50	3.6								

表 10 (つづき)

例 番号	使用 ポリPIBSA (g)	稀釀剤 オイル (g)	使用 ポリアミン (g)	生成物の 重量 (g)		生成した H_2O kg	生成物 の 番号	ポリブテン (g)	馬来 酸 (g)	開始剤 (g)	温度 °C	時間 (g)	生成物 の重量 (g)	ケン化過 程 KOH/g試料
				CAR	CAR									
46 例 1.7 g (2500)	2248	TEPA (180.59)	0.5	4379.2	1.4	31								
47 例 3.5 g (458)	26.7	TEPA (18.9)	0.5	501.79	1.2	3.6								
48 例 1.7 g (261.62)	208.11	TEPA (32.89)	0.87#	497.34	2.2	2.6								

* この例では、揮発を容易にするために、追加稀釀剤オイル (extra diluent, oil) 1.8.4 g をポリPIBSAに加えた。

この例では、揮発を容易にするために、追加稀釀剤オイル (extra diluent, oil) 1.8.4 g をポリPIBSAに加えた。

例 4 9

ビトンシール膨脹試験

自動車エンジンのガスクケット材料として、現在使用されているビトン (Viton) のようなフルオロエラストマーに対して有効であるものとして、いくつかの潤滑油添加物が確認されている。ヨーロッパのエンジン製造業者は現在、彼等のエンジンオイル仕様書に、フルオロエラストマーシール試験をのせている。このようないくつかの試験の一つに、Volkswagen VW 3334 (1987年9月) シール膨脹試験 (Seal Swell Test) がある。この方法は Amoco Petroleum Additives Company の Dr. S. W. Harris および J. C. Downey による 「Engine and Bench Aging Effects on the Compatibility of Fluoroelastomers with Engine Oils」 と題する論文において、Third Symposium of the European Coordination Council (CEC)、1989年に記載されている。

このVW 3334 (1987年9月) シール膨脹試験はダンベル形状に切断された、Parker Prudia Company からのビトンの試料に対し、スクシンイミド分散剤、オーバーベース (overbased) 清浄剤、酸化防止剤および粘度指数改良剤を含有する、配合潤滑試験油を使用し、150°C の浴温度で 96 時間の浸漬時間で行なつた。測定方法は Rubber Property - Effect of Liquids 用の ASTM D 471-79 標準試験法と同

¹ 引張強度変化 %

² 破断時点の伸張変化 %

³ クラック、120 °C 伸張における有または無

例 5 0

この例は、本発明の共重合体を生成した後、未反応ポリブテンを無水マレイン酸と反応させることができ、熱処理法 PIBSA を生成することを示すものである。

86 のケン化価を有し、例 17 B と同様の方法で製造されたポリ PIBSA を反応器に投入し、204°C に加熱した。未反応のビニリデンを含有しないポリブテンに対してモル当量の無水マレイン酸 (43.3 g) を加え、混合物を 232°C に加熱し、この温度で 4 時間保持した。温度を 210°C に下げる、圧力を 28 インチ Hg に減少させた。この段階で圧力および温度を 1 時間維持した。次いで、混合物を通過した。この生成物は 88 のケン化価を有した。

特表平3-502698 (25)

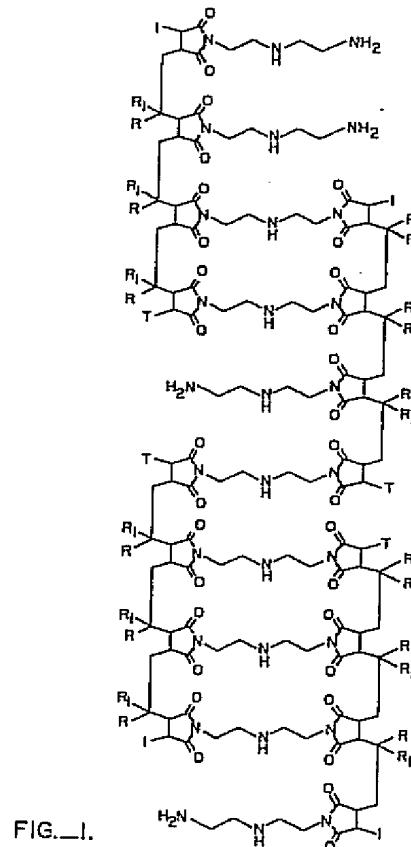
様にした。市販のスクシンイミド分散剤を本発明の例 47 および例 48 のポリスクシンイミドと比較した。ビトン試験は次いで、Rubber Properties in Tension 用の ASTM D 412-87 標準試験法と同様の方法を使用し、それらの強力物性に係り評価した。測定された物性は、120 °C 伸張におけるクラックキング、引張強度における変化および破断時点の伸張の変化であり、これらは VW 3334 シール膨脹試験における要件である。この結果を表 II に示す。

表 II 中のデータは、例 47 のポリスクシンイミドが 0.07 % の屈曲レベルで、ビトンシール膨脹試験に合格したのに対し、市販のビス-スクシンイミドは不合格であつたことを証明している。例 48 のポリスクシンイミドは、0.13 % の屈曲レベルでビトン試験に合格しなかつたが、この試験で、0.12 % の屈曲レベルの市販モノスクシンイミドよりも良好であつた。

表 II

ビトンシール膨脹試験

試料	Ts ¹	E1 ²	Cr ³	%N
市販モノスクシンイミド	-54	-43	有	0.12
例 48 のポリスクシンイミド	-49	-39	有	0.13
市販のビス-スクシンイミド	-29	-23	無	0.07
例 48 のポリスクシンイミド	-15	-17	無	0.07
合格限界	±20	±25	無	



手 続 補 正 書 (自発)

平成 2 年 7 月 12 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

PCT/US89/04270

2. 発明の名称

ポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

3. 指正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 シェブロン リサーチ アンド
テクノロジー カンパニー

4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 番)

氏名 (6669) 茂村皓

5. 補正の対象

方書式查

6. 捕正の内容

明細書及び請求の範囲翻訳文の添付
(内容に変更なし)

INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET		
A	U.S.A. 4,359,325. (DAWANS ET AL) 16 November 1982 See entire document	1-70
A	U.S.A. 4,053,381. (HOPKINS ET AL) 25 October 1977 See entire document	1-70
A	U.S.A. 3,720,713. (BREKLER ET AL) 13 March 1973 See entire document	1-70
A	U.S.A. 2,977,334. (SDOFF, JR ET AL) 28 March 1961 See entire document	1-70
A	U.S.A. 900,599. (A NEW POLIO VIRUS) 15 January 1955 See entire document	1-70
<input type="checkbox"/> OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE*		
The International Search Report has not been able to identify sources of certain claims under Article 51(2)(ii) for the following reasons:		
<input type="checkbox"/>	Claim numbers _____ . Because they relate to subject matter not required to be searched by the Authority, namely:	
<input type="checkbox"/>	Claim numbers _____ . Due to the failure to point of the international application that it can comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, namely:	
<input type="checkbox"/>	Claim numbers _____ because they are document claims not related to inventorship in PCT Article 16(1) and thus pertinent of PCT Rule 8 (4)(a).	
<input type="checkbox"/> OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING*		
The International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:		
<input type="checkbox"/>	As all recorded additional search have been fully paid by the applicant, the International Search Report covers all conceivable claims of the international application.	
<input type="checkbox"/>	As only some of the recorded additional search (and more brief) by the applicant, the International Search Report covers only those items of the international application for which fees were paid, specifically claims:	
<input type="checkbox"/>	As recorded additional search have been paid only in the instant. Consequently, the International Search Report is restricted to the invention(s) mentioned in the claims(s) as stated by claim numbers:	
<input type="checkbox"/>	As additional claims could be recorded without effort resulting in a supplemental fee, the International Searching Authority did not charge payment of any additional fee.	
<input type="checkbox"/>	The international search fees were assessed by applicant's agent.	
<input type="checkbox"/>	As until compensated the payment of additional search fee.	

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⑥	識別記号	序内整理番号
C 07 F 5/02	Z	7457-4H
C 08 F 8/30	MHD	8016-4J
C 10 L 1/22	A	6958-4H
		6958-4H
C 10 M 129/93		8217-4H
133/56		
145/16		
149/06		
// C 10 N 20:04		
30:04		